

## \* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any  
damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

[Claim(s)]

[Claim 1]

An anode

a cathode containing barium, strontium, or calcium — and

An anode and an organic semiconductor material layer between cathodes,

It is a \*\*\*\*\* optical apparatus,

An optical apparatus with which electron hole transportation and an electronic cutoff material layer are located  
between an anode and an organic semiconductor material layer here.

[Claim 2]

The optical apparatus according to claim 1 which is an electroluminescence device.

[Claim 3]

The optical apparatus according to claim 2 which is a full color device with which an organic semiconductor  
material layer includes red, green, and blue electroluminescence material.

[Claim 4]

The optical apparatus according to any one of claims 1 to 3 with which a cathode contains barium.

[Claim 5]

electron hole transportation and an electronic interception metal layer — doria — the optical apparatus according  
to any one of claims 1 to 4 containing reel amine.

[Claim 6]

doria — the optical apparatus according to claim 5 with which reel amine is supplied as a repeating unit of  
polymer.

[Claim 7]

The optical apparatus according to claim 6 with which polymer includes 1 or two or more ARIRENKO common  
repeating units.

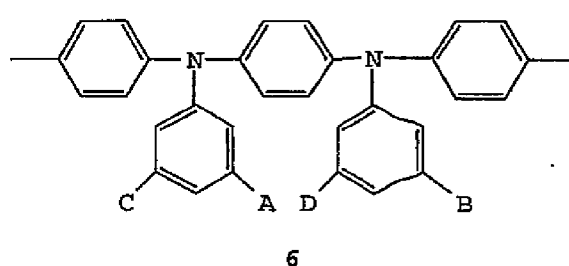
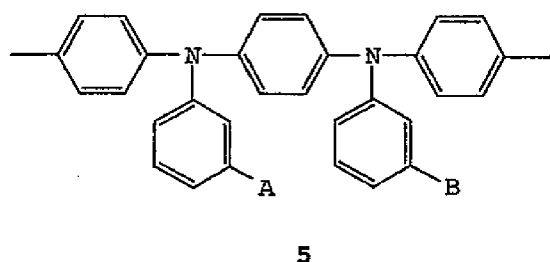
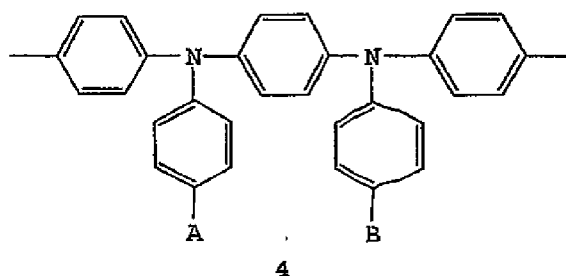
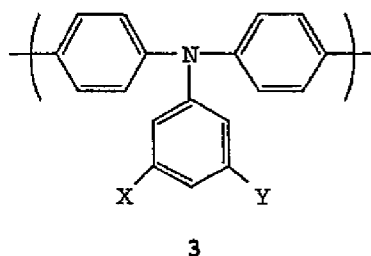
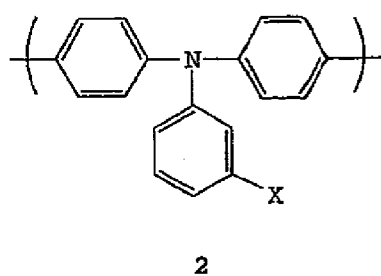
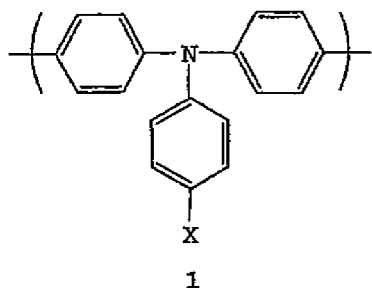
[Claim 8]

A fluorene by which 1 or two or more ARIRENKO common repeating units were replaced selectively, a  
spirofluorene, an indeno fluorene and phenylene, the optical apparatus according to claim 7 preferably chosen from  
9,9-2 substitution fluorene-2,7-diyl.

[Claim 9]

doria — the optical apparatus according to any one of claims 6 to 8 with which a reel amine repeating unit is  
chosen from a repeating unit of the general formula 1-6.

[Formula 1]



Here, X, Y, A, B, C, and D are independently chosen from H or a substituent. More preferably 1 of X, Y, A, B, C, and D, or 2 or more. It is independently chosen from the group which comprises the alkyl of the branched state or the straight chain replaced selectively, aryl, perfluoro-alkyl, thio alkyl, cyano, alkoxy \*\*, heteroaryl, alkyl aryl, and an arylated alkyl group.

[Claim 10]

Organic semiconductor material layers are semiconducting polymer and the optical apparatus according to any one of claims 1 to 9 which is semiconductor copolymers preferably.

[Claim 11]

An optical apparatus with which a semiconductor copolymer contains the semiconductor copolymer according to claim 10 including a fluorene replaced selectively, a spirofluorene, an indeno fluorene and phenylene, and a repeating unit preferably chosen from 9,9-2 substitution fluorene-2,7-diyl.

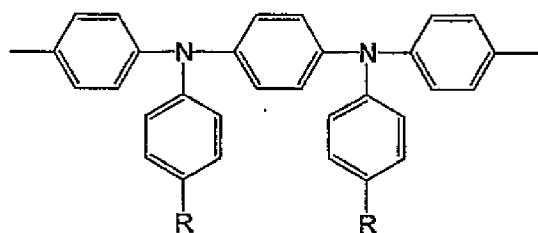
[Claim 12]

Formula of the general formula 1-6 as which said semiconductor copolymer is specified to claim 9 — an optical apparatus containing the semiconductor copolymer according to claim 10 or 11 including a repeating unit chosen from a repeat amine repeating unit.

[Claim 13]

The optical apparatus according to claim 12 in which said common repeating unit is a repeating unit of general formula (I).

[Formula 2]



(I)

R each here H, the branched state replaced selectively, or the alkyl of a straight chain, Aryl, perfluoro-alkyl, thio alkyl, cyano, alkoxy \*\*. Heteroaryl, alkyl aryl and an arylated alkyl group, the optical apparatus according to claim 12 more preferably chosen from C<sub>1-10</sub> alkyl and the group which comprises butyl still more preferably

independently.

[Claim 14]

the optical apparatus according to any one of claims 12 to 14 whose mole ratio of a triamine repeating unit is 1-10% most preferably 30% or less 50% or less.

[Claim 15]

The optical apparatus according to any one of claims 1 to 14 with which a hole-injection material layer is arranged between an anode, electron hole transportation, and an electronic filter layer.

[Claim 16]

The optical apparatus according to claim 15 whose hole-injection material is a poly (ethylene dioxythiophene) layer.

[Claim 17]

The optical apparatus according to claim 15 with which a cathode contains a barium element.

[Claim 18]

A substrate containing an anode is supplied,

Electron hole transportation and an electronic cutoff material layer are laminated to an anode, laminating an organic semiconductor material layer on electron hole transportation and an electronic cutoff material layer — and

On an organic semiconductor material layer, a cathode layer containing barium, strontium, or calcium is laminated.

A formation method of an optical apparatus containing things.

[Claim 19]

A method according to claim 18 by which a hole-injection material layer is laminated between an anode, electron hole transportation, and an electronic cutoff material layer.

[Claim 20]

A method according to claim 18 or 19 by which both electron hole transportation [ and ], an electronic cutoff material layer, and an organic semiconductor material layer are vapor-deposited from a solution.

[Claim 21]

A way according to claim 20 both electron hole transportation [ and ], an electronic cutoff material layer, and an organic semiconductor material layer are polymer.

[Claim 22]

A method according to claim 20 or 21 by which electron hole transportation and an electronic cutoff material layer are heat-treated before lamination of an organic semiconductor material layer.

[Claim 23]

A method according to claim 22 by which heat-treatment is performed below with glass transition temperature of electron hole transportation and an electronic cutoff material.

[Claim 24]

A way according to any one of claims 20 to 23 an organic semiconductor material does not have cross-linking vinyl or an ethynyl group substantially.

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[Field of the Invention]

[0001]

This inventions are an organic optical apparatus and a thing concerning organic electro-luminescence and an electromotive device especially.

[Background of the Invention]

[0002]

One kind of optical electric apparatus is using organic materials as luminescence (an organic luminescent device or OLED), a photoelectric cell, or an activity element of a photodetector (photovoltaic device). A fundamental structure of these devices consists of a semiconductor organic layer pinched between the cathode which pours in or receives a negative charge transporter (electron) to an organic layer, and the anode which pours in or receives positive charge (electron hole).

[0003]

In an organic electro-luminescence device, an electron and an electron hole are injected into a semiconductor layer, and produce the excitation which joins together there and results in radioactive disintegration. In WO90/13148, an organic luminescent material is polymer (p-phenylenevinylene) (PPV), i.e., poly. Other publicly known light emitting polymers contain Polyful Oren and polyphenylene. In a U.S. Pat. No. 4539507 item specification, an organic luminescent material is a thing of the kind known as a low molecule material like aluminum (8-hydroxyquinoline) (Alq<sub>3</sub>). WO99/21935 indicate the kind of material known as a dendrimer. In a actual device, one of the electrodes is transparent and it permits that a photon emits from a device.

[0004]

Although an organic photovoltaic device has the same structure as an organic electro-luminescence device, an electric charge is separated, for example rather than combined, so that it may be indicated to WO96/16449.

[0005]

One feature of an OLED design of having required many researches is selection of a cathode. Degrade the work function of the cathode in comparison with a minimum sky level orbit (LUMO) of the (a) luminescent material, and (b) organic materials, or the factors which should be taken into consideration when choosing a cathode are the possibilities of the reverse cathode. Therefore, selection of the suitable cathode for arbitrary materials is not easy, and if it is required that red, and all the three green and blue luminescent materials and affinities of a cathode should be good of full color OLED, it is still more complicated. For example, Synthetic Metals 111-112 (2000) and 125-128 are indicating the full color display whose cathode is LiF/Ca/aluminum. The artificers of this invention discovered bringing about green and the result which is not good about a red light object in particular, although this cathode was efficient about especially blue light material. About this cathode, the artificer of this invention discovered the problem on which the efficiency of these colors gets worse, while the pixel of the green and red who are believed to be because for lithium to mix in electroluminescence material was not driving.

[0006]

It had some interest about the cathode containing barium. For example, WO98/57381, Appl.Phys.Lett.2002, 81 (4), the cathode containing a barium element, It is indicated by 634, and WO02/84759, and the cathode containing barium fluoride is indicated by PCT GB02/03882 which is the joint application of Appl.Phys.Lett.2001, 79 (5), 2001, and an applicant. However, barium containing a cathode still has a fault. Especially the work function of barium is relatively high, and makes an electron pour into LUMO of a typical blue light material. Therefore, electron injection efficiency of barium is relatively [ for blue light material ] low at least.

[0007]

Therefore, as for the purpose of this invention, a cathode contains metal with a comparatively high work function, However, performance is improved and provides the organic optical apparatus with which the improvement of a life (namely, time taken for the luminosity of a device to fall to the half of the first luminosity under fixed current) and the improvement of efficiency were made as compared with the conventional device which has a cathode which contains barium especially.

[Patent documents 1] WO98/57381

[Patent documents 2] WO02/84759

[Nonpatent literature 1] Appl.Phys.Lett.2002,81(4),634

[Nonpatent literature 2] Appl.Phys.Lett.2001,79(5),2001

[Description of the Invention]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]

[0008]

The artificer of this invention discovered that the combination of a cathode like barium which contains a high work function relatively, and electron hole transportation / electronic filter layer improved the life and efficiency of OLED over the range of a color.

[0009]

Barium has a 2.7-eV work function, strontium has a 2.59-eV work function, and calcium has a 2.87-eV work function (source: J.Appl.Phys.48 (11) 1997-4730).

Therefore, the 1st side of this invention provides the optical apparatus containing the following.

Anode

the cathode containing barium, strontium, or calcium -- and

The organic semiconductor layer between an anode and a cathode.

Here, electron hole transportation and an electronic cutoff material are located between an anode and an organic semiconductor material layer.

[0010]

desirable -- a cathode -- barium -- a barium element is included more preferably. Or the cathode can contain a barium compound like barium fluoride.

[0011]

An optical apparatus is an electroluminescence device and is a full color electroluminescence device with which an organic semiconductor material layer includes red, green, and blue electroluminescence material more preferably.

[0012]

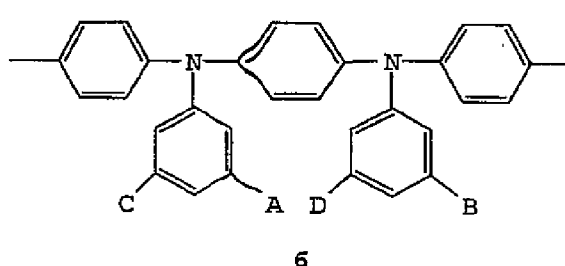
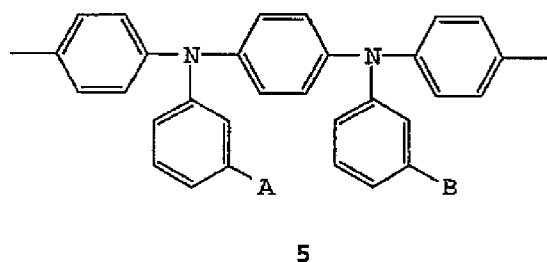
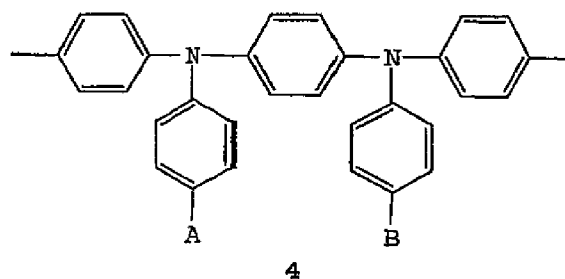
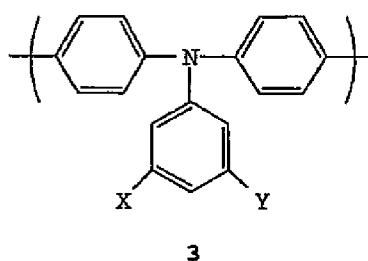
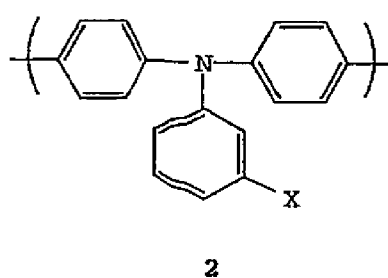
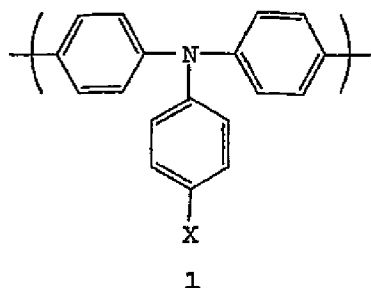
desirable -- electron hole transportation and an electronic cutoff material layer -- doria -- reel amine is included. more -- desirable -- doria -- reel amine is supplied as a repeating unit of polymer. In this case, polymer is a copolymer which has 1 or two or more arylene common repeating units preferably. A desirable common repeating unit is selectively chosen from the fluorene replaced selectively, a spirofluorene, an indeno fluorene and phenylene, and the fluorene 2,7-diyl replaced 9,9 to two times more preferably.

[0013]

doria -- when reel amine is a repeating unit of polymer, it is preferably chosen from the repeating unit of the general formula 1-6.

[0014]

[Formula 3]



Here, X, Y, A, B, C, and D are independently chosen from H or a substituent. More preferably 1 of X, Y, A, B, C, and D, or 2 or more. It is independently chosen from the group which comprises the alkyl of the branched state or the straight chain replaced selectively, aryl, perfluoro-alkyl, thio alkyl, cyano, alkoxy \*\*, heteroaryl, alkyl aryl, and an arylated alkyl group. X, Y, A, and B are C<sub>1-10</sub> alkyls most preferably. The repeating unit of the general formula 1 is the most preferred.

[0015]

desirable — an organic semiconductor material layer — semiconducting polymer — it is a semiconductor copolymer more preferably.

[0016]

the fluorene by which the desirable repeating unit was selectively replaced when an organic semiconductor material was a copolymer, a spirofluorene, an indeno fluorene, and phenylene — it is more preferably chosen from 9,9-2 substitution fluorene-2,7-diyl. Desirable 9-substituent is the alkyl and aryl which were replaced selectively.

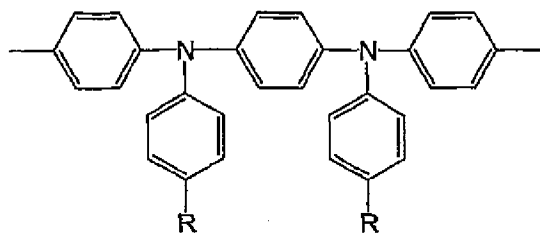
[0017]

the doria of the general formula 1-6 — reel amine is a desirable repeating unit of semiconducting polymer, and is combination with the repeating unit most preferably specified in the following paragraph.

[0018]

one especially desirable doria — a reel amine repeating unit is a repeating unit by which general formula (I) was replaced selectively.

[Formula 4]



(I)

Here, R is independently chosen each from the group which comprises the alkyl of H, the branched state replaced selectively, or a straight chain, aryl, perfluoro-alkyl, thio alkyl, cyano, alkoxy \*\*, heteroaryl, alkyl aryl, and an arylated alkyl group. Preferably, R is C<sub>1-10</sub> alkyl each. R is butyl each and is n-butyl most preferably.

[0019]

an organic semiconductor material — doria — the time of being polymer including a reel amine repeating unit — a thing with surprising artificers of this invention — doria — it discovered that the characteristic of a device was improved in the lower mole ratio of a reel amine repeating unit. therefore, the doria in such polymer — the mole ratio of reel amine is 1–10% most preferably 30% or less 50% or less.

[0020]

Preferably, a hole-injection material layer is arranged between an anode, electron hole transportation, and an electronic filter layer. Hole-injection material is polymer preferably and is poly (ethylene dioxythiophene) more preferably.

[0021]

Preferably, a cathode contains the 2nd layer containing the 1st layer and inert metal in contact with the organic semiconductor layer containing a barium element, strontium, or calcium. Preferably, an inert metal is silver, aluminum, or gold.

[0022]

In the 2nd side, this invention provides the formation method of an optical apparatus including the following process.

The substrate containing an anode is provided,

Electron hole transportation and an electronic cutoff material layer are laminated on an anode,

An organic semiconductor material layer is laminated on electron hole transportation and an electronic cutoff material layer,

The cathode containing barium, strontium, or calcium is laminated on an organic semiconductor material layer.

[0023]

Preferably, a hole-injection material layer is laminated between an anode, electron hole transportation, and an electronic cutoff material layer.

[0024]

The artificers of this invention to a surprising thing soluble electron hole transportation and solution vacuum evaporation of an electronic cutoff material, In the layer which has resistance in the dissolution selectively at least, and way that electron hole transportation and an electronic cutoff material are another especially, when laminating an organic material layer using the melting solvent, it discovered generating the layer which has resistance in the dissolution. The resistance over the dissolution makes it possible to be vapor-deposited from a solution, without mixing an organic semiconductor material with electron hole transportation and an electronic filter layer thoroughly. The artificers of this invention discovered that the resistance to solubility was obtained, when (b) electron hole transportation and an electronic cutoff material were vapor-deposited in air or the atmosphere of only nitrogen, in spite of using (a) PEDT/PSS layer.

[0025]

Therefore, as for both electron hole transportation, an electronic cutoff material layer, and an organic semiconductor material layer, laminating from a solution is preferred. In this case, both electron hole transportation [ and ], an electronic filter layer, and an organic semiconductor material layer are polymer preferably.

[0026]

The resistance over the dissolution of electron hole transportation and an electronic cutoff material layer

increases with heating of the layer following vacuum evaporation. Therefore, as for electron hole transportation and an electronic filter layer, when both electron hole transportation [ and ], an electronic cutoff material layer, and an organic semiconductor material layer are vapor-deposited from a solution, it is preferred to be heat-treated before lamination of an organic semiconductor material layer. Preferably, heat-treatment is performed below with the glass transition temperature (T<sub>g</sub>) of electron hole transportation and an electronic cutoff material. Preferably, an organic semiconductor material does not have cross-linking vinyl or an ethynyl group substantially.

[0027]  
 "red light material" — electroluminescence — the range of 600–750-nm wavelength — the range of 600–700 nm and the organic materials which emit more preferably the range of 610–650 nm and the radiation which has the range of 650–660 nm most preferably are meant preferably.

[0028]  
 "Green emission material" means the organic materials which emit the range of 510–580-nm wavelength, and the radiation which has the range of 510–570 nm preferably by electroluminescence.

[0029]  
 "Blue light material" means the organic materials which emit the range of 400–500-nm wavelength, and the radiation which has the range of 430–500 nm preferably by electroluminescence.

[Best Mode of Carrying Out the Invention]

[0030]  
 When drawing 1 is referred to, PLED or the photovoltaic device of this invention contains the layer 4 which consists of the substrate 1, the anode 2 which consists of an indium stannic acid ghost, the layer 3 which consists of an organic hole-injection material, electron hole transportation, and an electronic cutoff material, the layer 5 which consists of organic semiconductor materials, and the cathode 6.

[0031]  
 An optical apparatus tends to be influenced by humidity and oxygen. Therefore, a substrate has a good operating characteristic which prevents humidity and oxygen from infiltrating into a device preferably. Although a substrate is usually glass, others and a substrate can also be used when especially pliability of a device is desired. For example, the substrate can contain a filter layer or sheet metal of glass and a plastic which is indicated by plastic [ like US6268695 ], and EP0949850 which indicates the substrate of a shift plastic.

[0032]  
 Although it is not indispensable, since pouring of the electron hole from an anode to semiconducting polymer is promoted, existence of the layer 3 of an organic hole-injection material is desirable. Poly aniline which is indicated by poly (ethylene dioxythiophene) (PEDT/PSS) which is indicated by EP0901176 and EP0947123, or US5723873 and US5798170 as an example of an organic hole-injection material is included.

[0033]  
 The cathode 6 contains the layer containing barium. This layer can contain the alloy which consists of a barium single or contains barium and other metal, for example, barium. As substitution of a barium element, the cathode 6 can contain dielectric barium salt and barium fluoride which is especially indicated by Appl.Phys.Lett.2001.

[0034]  
 The cathode 6 contains the sealing layer by inertness metal relatively on the layer containing barium. A suitable inert metal contains silver, gold, and aluminum.

[0035]  
 Preferably, this device is closed by a capsule (not shown), in order to prevent permeation of humidity and oxygen. A suitable capsule contains the airtight container indicated by for example, the sheet of glass, for example, the polymer indicated by WO01/81649, the thin film which has a suitable operating characteristic like the layered product of a dielectric, or WO01/19142.

[0036]  
 In a practical device, at least one of absorption (when it is optical answerback) or the discharge (when it is PLED) electrodes has a translucent light. When an anode is transparent, typically, an indium stannic acid ghost is included. The example of a transparent cathode is GB2348316, for example. The example of transparence and a barium content cathode contains two-layer [ of barium and gold ].

[0037]  
 A typical electroluminescence device contains the anode which has a 4.8-eV work function. Therefore, the suitable HOMO level for transportation of the electron hole by the electron hole transportation electronic cutoff material of the layer 4 is about 4.8 – 5.5 eV preferably. The LUMO level of the electron hole transportation electronic cutoff material of the layer 4 for an electronic interception function is 1.6–2.3 eV shallow (that is, it is not activity) more



preferably preferably from the material of the layer 5 which has the deepest (that is, activity) LUMO level.

[0038]

electron hole transportation and an electronic filter layer — doria — they are a reel amine content low molecule, a dendrimer, a homopolymer, or a copolymer. For example, the fluorene —\*\*\*\* arylamine copolymer is indicated by WO99/54385. Other suitable materials for electron hole transportation and the use as the electronic filter layer 4 are IEEE Transactions on Electron Devices, 1997,44 (8), and poly (vinylcarbazole) indicated by 1263–1268.

[0039]

The organic semiconductor material used in order to form the layer 5 is the low molecule, the dendrimer, or polymer which shows a fluorescence. As for the layer 5, phosphorescence material could be instead doped by the host material.

[0040]

the suitable polymer used as the layer 5 — Polyful Oren — especially — the 2,7-combination 9, 9 dialkyl Polyful Oren or 2, seven combination 9, and a 9 diaryl Polyful Oren; polyspirofluorene. Especially, a 2,7 joint poly 9,9-spirofluorene; A poly indeno fluorene, Especially 2, 7 joint Polly 9,9-indeno fluorene; polyphenylene, especially — alkyl or alkoxy substitution Polly 1,4-phenylene, and \*\* — poly [ like ] (p-phenylenevinylene) and poly (arylene vinylene) like poly (arylene vinylene) like polyarylene are included. Such polymer is Adv.Mater.2000, for example. 12 (23) It is indicated by 1737–1750 and the cited document of those.

[0041]

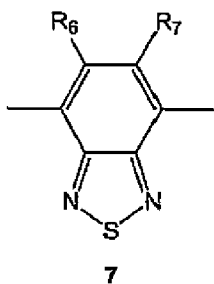
The above-mentioned polyarylene may be conveniently formed by the Suzuki polymerization indicated by WO00/53656 and "Macromolecules", 31, and the Yamamoto polymerization that is indicated by 1099–1103 (1998), for example. The Yamamoto polymerization is accompanied by coupling of a halogen functional group. Therefore, it is preferred that two reactive functional groups by which each functional group is independently chosen as each monomer from the group which comprises a boron derivation functional group chosen from the (a) boronic acid group, a boron ester group, and a borane group and a (b) halogen functional group are supplied.

[0042]

The above-mentioned polyarylene can include other repeating units like the above-mentioned electron hole transportation repeating unit 1–6 or a heteroaryl repeating unit. Especially a desirable heteroaryl repeating unit includes the unit of the general formula 7–21.

[0043]

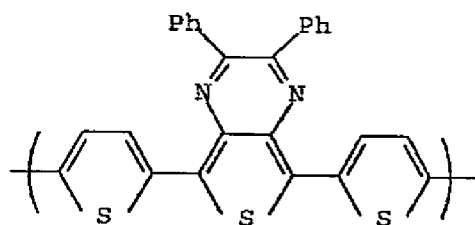
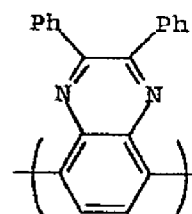
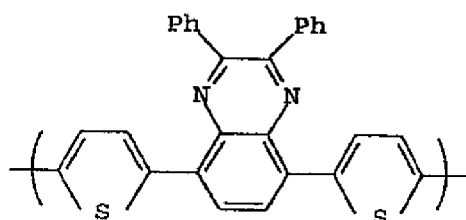
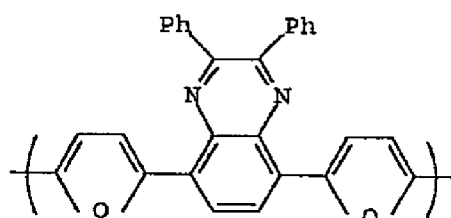
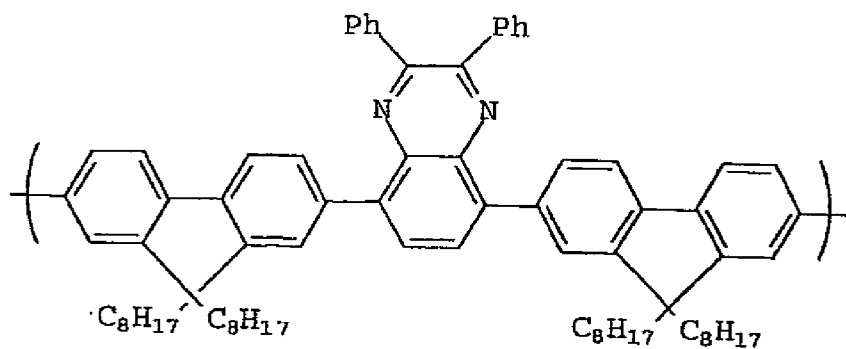
[Formula 5]



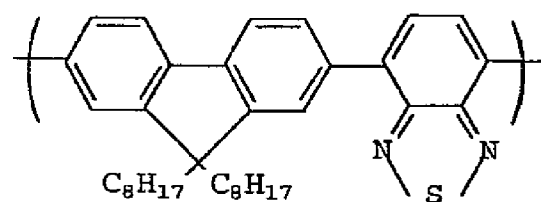
it differs [ whether  $R_6$  and  $R_7$  are the same and ] here — respectively — independently — halogen or a substituent — they are alkyl, aryl, perfluoro-alkyl, thio alkyl, cyano, alkoxy \*\* heteroaryl, alkyl aryl, or arylated alkyl preferably. For facilitating of manufacture, the same thing of  $R_6$  and  $R_7$  is preferred. It is [ whether these are the same and ] a phenyl group more preferably, respectively.

[0044]

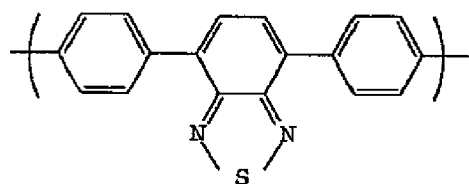
[\*\* 6–1]

**8****9****10****11****12**

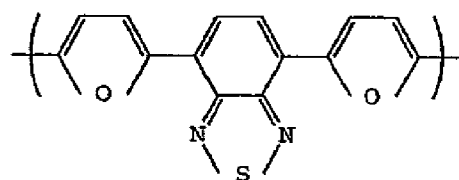
[\*\* 6-2]



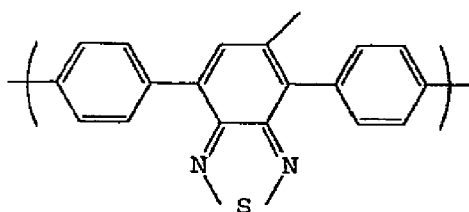
13



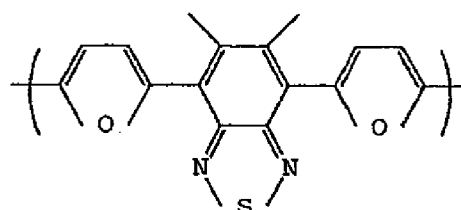
14



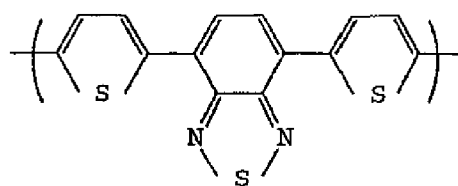
15



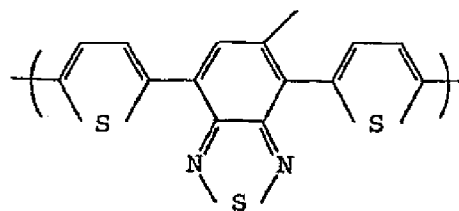
16



17

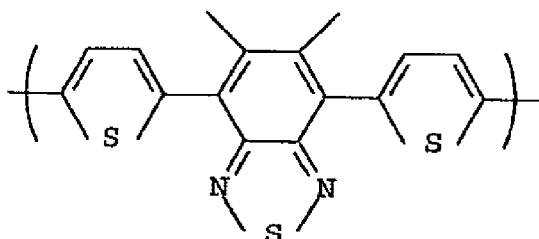


18

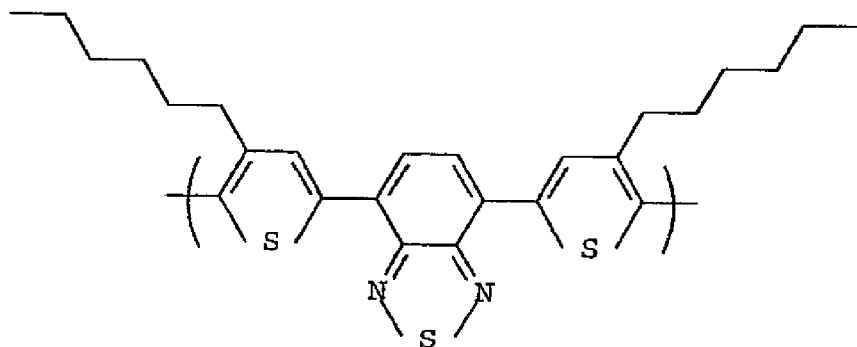


19

[\*\* 6-3]



20



21

Although other suitable arylene repeating units are publicly known, for example, it is indicated by WO00/55927, and WO00/46321, these contents are included in this specification as a quotation publication.

[0045]

Single polymer or two or more polymer is vapor-deposited in order to form the layer 5 from a solution. Mono- \*\* [ like toluene and xylene ] whose polyarylene and especially suitable solvent that carries out the Polyful Oren pair are contains poly alkylbenzene. When two or more polymer is vapor-deposited, when a device is PLED, the light emitting polymer indicated by WO99/48160 is included including at least two electron hole transportation polymer and electron transportation polymer. Or the layer 5 is formed from single polymer including the field chosen from the electron hole transportation zone, electron transportation field, and luminous region beyond 2 or it, for example, as indicated in WO00/55927, and US6353083. Each function of electron hole transportation, electron transportation, and luminescence is provided by the field which independent polymer or single polymer separated. Or two or more functions are attained by a single area or polymer. Especially single polymer or a field can perform both charge transport and luminescence. each field can include a single repeating unit — for example, doria — a reel amine repeating unit may be an electron hole transportation zone. Or it may be a chain of a repeating unit like the chain of the Polyful Oren unit as an electron transportation field. A different field in such polymer is supplied as a branching group of polymer backbone like WO01/62869 along with polymer backbone like US6353083. About electron hole transportation and the electronic operating characteristic of the layer 4, such the characteristic is selectively removed from 1 containing the layer 5 or two or more polymer.

[0046]

The layers 4 and 5 are formed of the arbitrary processes of forming two or more layers in an organic optical apparatus. When it is a desirable low molecule to minimize mixing of the layers 4 and 5, since each class can be typically vapor-deposited with the steam under a vacuum, it is easy. On the other hand, as for a dendrimer and polymer, when it is vapor-deposited from a solution, therefore the layer 5 is vapor-deposited on the solution deposition layer 4 from a solution, it is typically desirable to introduce the art which prevents mutual mixing. One art for preventing mutual mixing of two or more solution deposition layers is a heat-treatment process indicated on the 2nd side of this invention, although other art is known. IEEE Transactions on Electron Devices, 1997 and 44 (8), and 1263-1268, [ for example, ] The solvent used in order to vapor-deposit solution vacuum evaporation of

two materials which need a different solvent, i.e., the 2nd two or more layers layer, has described not dissolving a lower layer. for example, by forming insoluble PPV with vacuum evaporation and its heating of soluble a "precursor" polymer, insoluble PPV is used for other art indicated by WO94/03030 as the 1st layer, and it ranks second and vapor-deposits other layers from a solution on it. for example, from a solution, other art indicated by US6107452 vapor-deposits the layer containing a cross-linking group, and ranks second, for example, processes a layer under a cross-linking condition like heating or UV processing, and forms the insoluble material layer by which other layers are vapor-deposited from a solution. Material may be polymer containing a monomer or a cross-linking group.

[0047]

Preferably, the optical apparatus manufactured by the method of this invention is PLED, when the 1st and 2nd electrodes pour in a charge transport object. In this case, the layer 5 is a luminous layer.

[0048]

An optical apparatus is a photovoltaic device or a photodetector preferably, when the 1st and 2nd electrodes receive a charge transport object. In this case, the layer 5 includes the material which can convey an electron.

[0049]

an electroluminescence device — monochrome and multicolor — or suppose that it is full color. The manufacturing process of a monochrome device contains a spin coat and dip coating. The manufacturing process of a full color display includes ink jet printing which is indicated by EP0880303, and laser-guidance thermal imaging which is indicated by for example, EP1003354, for example.

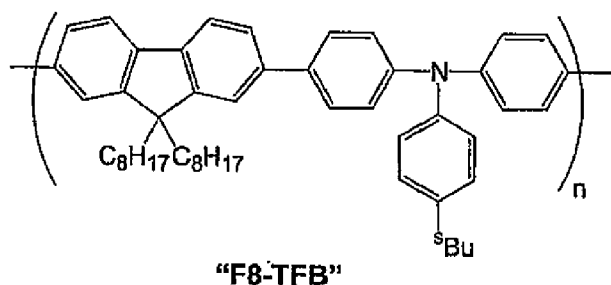
[Example]

[0050]

#### The general technique

This invention is illustrated using polymer "T8-TFB" which is illustrated downward and indicated by WO99/54385 as electron hole transportation and an electronic cutoff material.

[Formula 7]



[0051]

The general technique follows the following process.

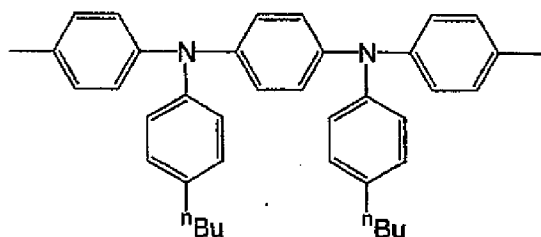
- 1) Laminate PEDT/PSS available from Byaer as Baytron (registered trademark) with a spin coat to the indium stannic acid ghost on a glass substrate.
- 2) Laminate F8-TFB with a spin coat from the xylene solution which has 2% of concentration w/v.
- 3) Heat 180 \*\* of devices selectively for 1 hour.
- 4) Selectively, in order to remove the remaining soluble F8-TFB, carry out spin washing of the substrate in xylene.
- 5) Laminate a semiconducting polymer layer from a xylene solution to about 750A in thickness with a spin coat.
- 6) Vapor-deposit the sealing layer of aluminum the cathode which contacts semiconducting polymer and consists of the 1st layer of barium metal by evaporation on semiconducting polymer, and on a barium metal layer.
- 7) Close a device using the airtight metal vessel indicated by EP0776147.

[0052]

#### Example 1—blue electroluminescence device

Except for the process 4 which is an alternative process, the above-mentioned general technique was performed including the process 3 which is an alternative process. The used organic semiconductor polymer was a blue electroluminescence copolymer which has the following repeating unit. 65 mol % 9,9-di-n-octylfluorene-2,7-diyl, 30 mol % 9,9-diphenylfluorene-2,7-diyl, and 5-mol% of repeating unit "PFB" (represented below). Polymer was manufactured by the Suzuki polymerization of the method indicated by WO00/53656.

[Formula 8]



"PFB"

[0053]

Except for the point (namely, the process 2-4 abbreviation) that F8-TFB is not vapor-deposited, the same device was manufactured for the comparative purpose.

[0054]

When it states without being restrained by theory, improvement of a life is for the F8-TFB layer which prevents an electron flowing into PEDT:PSS and/or an anode (namely, hole injection) layer.

[0055]

A blue electroluminescence device accompanied by change of example 2-amine content

Except for the point of changing the mole ratio of the PFB repeating unit in polymer to 2.5% - 20% (a diphenylfluorene ratio is maintained to 30% and a PFB ratio changes with increases or reduction of a diphenylfluorene ratio), a series of devices were manufactured according to the process of Example 1.

[0056]

Except for the point (namely, the process 2-4 abbreviation) that the F8-TFB layer is not laminated, a series of same devices were manufactured for the comparative purpose.

[0057]

The external quantum efficiency (EQE) of the device of this invention is the same at least, or larger than the comparative device with which an F8-TFB layer does not exist enough in low PFB content so that drawing 3 may show.

[0058]

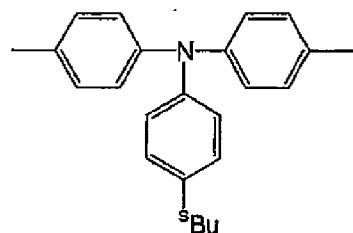
Since it is believed that barium has comparatively poor electron injection power if it says without being restrained by theory, it is believed that low amine content brings about the outstanding device characteristic. Therefore, when the quantity of the PFB repeating unit which can convey an electron hole decreases, an electric charge balances. Similarly, selection of good electron injection material (for example, a dielectric material, fluoride especially like lithium fluoride) demonstrates the greatest performance in the higher ratio of amine to pile.

[0059]

Example 3-red electroluminescence device

The process of Example 1 was performed except for the point that the used organic semiconductor material is red electroluminescence polymer of the following repeating unit. 50-mol% of 9,9-di-n-octylfluorene-2,7-diyl, % of a 17-mol "TFB" repeating unit (it illustrates below), 30-mol% of 1,3,2-benzo thiadiazole 4,7-diyl, and 3-mol% of 4,7-bis (2-thiophene 5-yl)-1,3,2-benzo thiadiazole. This type of material is indicated by WO00/46321, and WO00/55927. The contents are included in this specification as a cited document.

[Formula 9]



"TFB"

[0060]

It is shown that the device with which drawing 4 contains an F8-TFB layer has efficiency higher than the comparing device which does not contain this layer. In low voltage, it is most fully improved.

[0061]

The life of a red electroluminescence device is twice [ at least ] compared with a comparing device.

[0062]

Example 4-green electroluminescence device

Except for the point that the semiconductor material used is green electroluminescence polymer indicated by WO00/55927, and WO00/46321, for example, the device was manufactured according to the process of Example 1.

[0063]

About red and a blue electroluminescence device, it was observed that both a life and efficiency are substantially improved as compared with the device which does not contain an F8-TFB layer.

[0064]

It is shown that OLED is improved over the color of the range with a wide device of this invention and that such a device is suitable for especially the thing containing a full color display, i.e., red, and a green and blue electroluminescence material.

[0065]

Although this invention is indicated by the specific illustration example, unless it deviates from the pneuma and the range of this invention which are specified to a claim, many modification of the feature currently indicated by this specification, change, and/or combination can tell a person skilled in the art that it is clear.

[Brief Description of the Drawings]

[0066]

[Drawing 1] The electroluminescence device of this invention is shown.

[Drawing 2] The luminosity-time curve in a blue electroluminescence device is shown.

[Drawing 3] The external-quantum-efficiency-amine content curve in a series of blue electroluminescence devices is shown.

[Drawing 4] The efficiency-bias curve in a red electroluminescence device is shown.

[Description of Notations]

[0067]

- 1 Substrate
- 2 Indium stannic acid ghost anode
- 3 Organic hole-injection material
- 4 Electron hole transportation and an electronic cutoff material
- 5 Organic semiconductor material layer
- 5 Cathode

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

[Brief Description of the Drawings]

[0066]

[Drawing 1] The electroluminescence device of this invention is shown.

[Drawing 2] The luminosity-time curve in a blue electroluminescence device is shown.

[Drawing 3] The external-quantum-efficiency-amine content curve in a series of blue electroluminescence devices is shown.

[Drawing 4] The efficiency-bias curve in a red electroluminescence device is shown.

---

[Translation done.]



## \* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

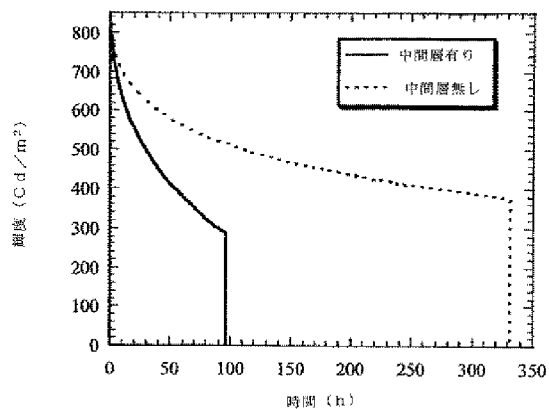
- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

## DRAWINGS

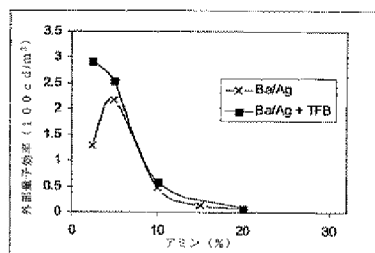
[Drawing 1]



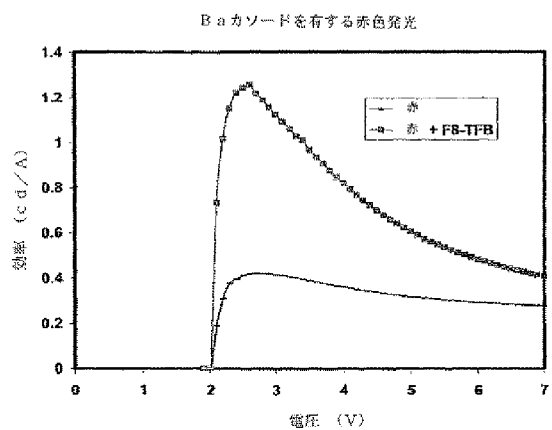
[Drawing 2]



[Drawing 3]



[Drawing 4]



[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

**WRITTEN AMENDMENT**

---

[Written amendment]

[Filing date]November 4, Heisei 17 (2005.11.4)

[Amendment 1]

[Document to be Amended]Claim

[Item(s) to be Amended]Whole sentence

[Method of Amendment]Change

[The contents of amendment]

[Claim(s)]

[Claim 1]

An anode

a cathode containing barium, strontium, or calcium — and

An anode and an organic semiconductor material layer between cathodes,

It is a \*\*\*\*\* optical apparatus,

An optical apparatus with which electron hole transportation and an electronic cutoff material layer are located between an anode and an organic semiconductor material layer here.

[Claim 2]

The optical apparatus according to claim 1 which is an electroluminescence device.

[Claim 3]

The optical apparatus according to claim 2 which is a full color device with which an organic semiconductor material layer includes red, green, and blue electroluminescence material.

[Claim 4]

The optical apparatus according to any one of claims 1 to 3 with which a cathode contains barium.

[Claim 5]

electron hole transportation and an electronic interception metal layer — doria — the optical apparatus according to any one of claims 1 to 4 containing reel amine.

[Claim 6]

doria — the optical apparatus according to claim 5 with which reel amine is supplied as a repeating unit of polymer.

[Claim 7]

The optical apparatus according to claim 6 with which polymer includes 1 or two or more arylene common repeating units.

[Claim 8]

The optical apparatus according to claim 7 with which 1 or two or more arylene common repeating units are chosen from a fluorene replaced selectively, a spirofluorene, an indeno fluorene and phenylene, and 9,9-2 substitution fluorene-2,7-diyl.

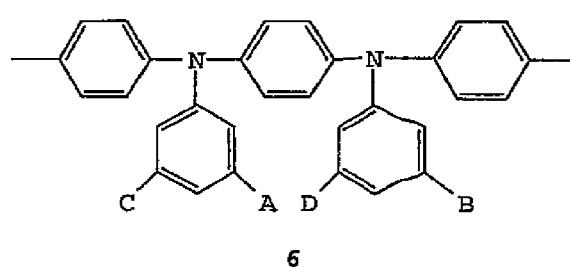
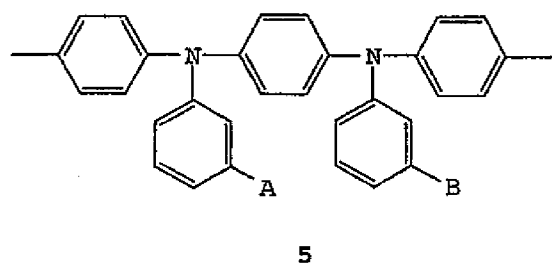
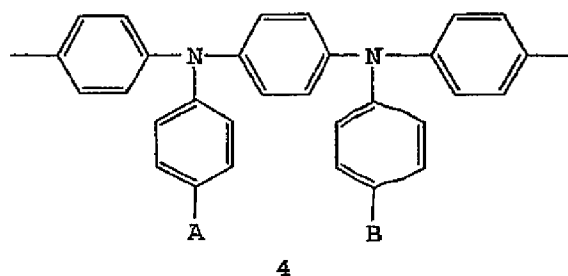
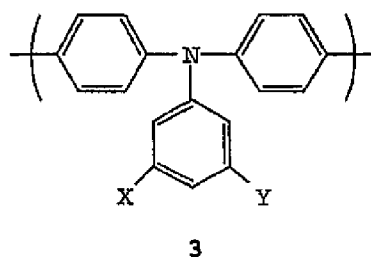
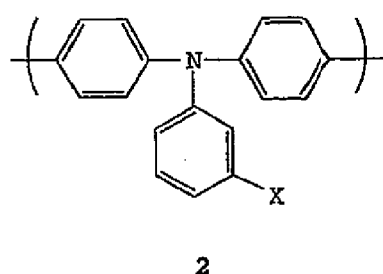
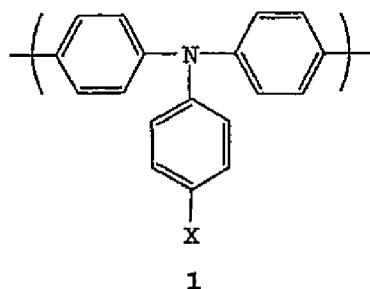
[Claim 9]

The optical apparatus according to claim 7 1 or whose two or more arylene common repeating units are 9,9-2 substitution fluorene-2,7-diyl.

[Claim 10]

doria — a reel amine repeating unit is the optical apparatus according to any one of claims 6 to 9 chosen from a repeating unit of the general formula 1-6

[Formula 1]



An optical apparatus with which X, Y, A, B, C, and D are independently chosen from H or a substituent here.

[Claim 11]

1 of X, Y, A, B, C, and D, or 2 or more. The optical apparatus according to any one of claims 6 to 9 independently chosen from a group which comprises alkyl of branched state or a straight chain replaced selectively, aryl, perfluoro-alkyl, thio alkyl, cyano, alkoxy \*\*, heteroaryl, alkyl aryl, and an arylated alkyl group.

[Claim 12]

The optical apparatus according to any one of claims 1 to 11 whose organic semiconductor material layer is semiconducting polymer.

[Claim 13]

The optical apparatus according to any one of claims 1 to 11 whose organic semiconductor material layer is a semiconductor copolymer.

[Claim 14]

An optical apparatus containing the semiconductor copolymer according to claim 13 including a repeating unit chosen from a fluorene by which a semiconductor copolymer was replaced selectively, a spirofluorene, an indeno fluorene, phenylene, and 9,9-2 substitution fluorene-2,7-diyl.

[Claim 15]

An optical apparatus with which a semiconductor copolymer contains the semiconductor copolymer according to claim 14 including a repeating unit chosen from 9,9-2 substitution fluorene-2,7-diyl.

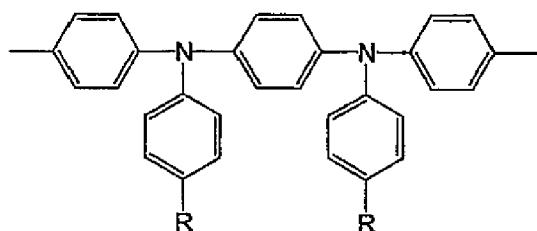
[Claim 16]

doria of the general formula 1-6 as which said semiconductor copolymer is specified to claim 10 — an optical apparatus containing the semiconductor copolymer according to any one of claims 12 to 14 including a repeating unit chosen from a reel amine repeating unit.

[Claim 17]

Said common repeating unit is the optical apparatus according to claim 16 which is a repeating unit of general formula (I),

[Formula 2]



(I)

R each here H, branched state replaced selectively, or alkyl of a straight chain, The optical apparatus according to claim 16 independently chosen from aryl, perfluoro-alkyl, thio alkyl, cyano, alkoxy \*\*, heteroaryl, alkyl aryl, and a group arylated-alkyl-group-constituted.

[Claim 18]

The optical apparatus according to claim 17 each R [ whose ] is  $C_{1-10}$  of branched state or a straight chain replaced selectively.

[Claim 19]

The optical apparatus according to claim 17 each R [ whose ] is the butyl of branched state or a straight chain replaced selectively.

[Claim 20]

doria — the optical apparatus according to any one of claims 16 to 19 whose mole ratio of a reel amine repeating unit is 50% or less.

[Claim 21]

doria — the optical apparatus according to any one of claims 16 to 19 whose mole ratio of a reel amine repeating unit is 30% or less.

[Claim 22]

doria — the optical apparatus according to any one of claims 16 to 19 whose mole ratio of a reel amine repeating unit is 1-10%.

[Claim 23]

The optical apparatus according to any one of claims 1 to 22 with which a hole-injection material layer is arranged between an anode, electron hole transportation, and an electronic filter layer.

[Claim 24]

The optical apparatus according to claim 23 whose hole-injection material is a poly (ethylene dioxythiophene) layer.

[Claim 25]

The optical apparatus according to claim 23 with which a cathode contains a barium element.

[Claim 26]

A substrate containing an anode is supplied,

Electron hole transportation and an electronic cutoff material layer are laminated to an anode, laminating an organic semiconductor material layer on electron hole transportation and an electronic cutoff material layer — and

On an organic semiconductor material layer, a cathode layer containing barium, strontium, or calcium is laminated.

A formation method of an optical apparatus containing things.

[Claim 27]

A method according to claim 26 by which a hole-injection material layer is laminated between an anode, electron hole transportation, and an electronic cutoff material layer.

[Claim 28]

A method according to claim 26 or 27 by which both electron hole transportation [ and ], an electronic cutoff material layer, and an organic semiconductor material layer are vapor-deposited from a solution.

[Claim 29]

A way according to claim 28 both electron hole transportation [ and ], an electronic cutoff material layer, and an

organic semiconductor material layer are polymer.

[Claim 30]

A method according to claim 28 or 29 by which electron hole transportation and an electronic cutoff material layer are heat-treated before lamination of an organic semiconductor material layer.

[Claim 31]

A method according to claim 30 by which heat-treatment is performed below with glass transition temperature of electron hole transportation and an electronic cutoff material.

[Claim 32]

A way according to any one of claims 28 to 31 an organic semiconductor material does not have cross-linking vinyl or an ethynyl group substantially.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

**CORRECTION OR AMENDMENT**


---

[Kind of official gazette]Printing of amendment by the regulation of 2 of Article 17 of Patent Law  
 [Section classification] The 2nd classification of the part VII gate  
 [Publication date]April 30, Heisei 21 (2009.4.30)

[Official announcement number] \*\* table 2006-521008 (P2006-521008A)  
 [Announcement date] September 14, Heisei 18 (2006.9.14)  
 [Annual volume number] Public presentation / registration gazette 2006-036  
 [Application number]Application for patent 2006-500262 (P2006-500262)  
 [International Patent Classification]

*H01L 51/50 (2006. 01*

*H05B 33/26 (2006. 01*

*C09K 11/06 (2006. 01*

[FI]

H05B 33/14 B

H05B 33/26 Z

H05B 33/22 D

C09K 11/06 690

C09K 11/06 680

[Written amendment]

[Filing date]March 11, Heisei 21 (2009.3.11)

[Amendment 1]

[Document to be Amended]Claim

[Item(s) to be Amended]Whole sentence

[Method of Amendment]Change

[The contents of amendment]

[Claim(s)]

[Claim 1]

An anode

a cathode containing barium, strontium, or calcium --- and

An anode and an organic semiconductor material layer between cathodes,

It is a \*\*\*\*\* optical apparatus,

An optical apparatus with which electron hole transportation and an electronic cutoff material layer are located between an anode and an organic semiconductor material layer here.

[Claim 2]

The optical apparatus according to claim 1 which is an electroluminescence device.

[Claim 3]

The optical apparatus according to claim 2 which is a full color device with which an organic semiconductor material layer includes red, green, and blue electroluminescence material.

## [Claim 4]

The optical apparatus according to any one of claims 1 to 3 with which a cathode contains barium.

## [Claim 5]

electron hole transportation and an electronic interception metal layer — doria — the optical apparatus according to any one of claims 1 to 4 containing reel amine.

## [Claim 6]

doria — the optical apparatus according to claim 5 with which reel amine is supplied as a repeating unit of polymer.

## [Claim 7]

The optical apparatus according to claim 6 with which polymer includes 1 or two or more arylene common repeating units.

## [Claim 8]

The optical apparatus according to claim 7 with which 1 or two or more arylene common repeating units are chosen from a fluorene replaced selectively, a spirofluorene, an indeno fluorene and phenylene, and 9,9-2 substitution fluorene-2,7-diyl.

## [Claim 9]

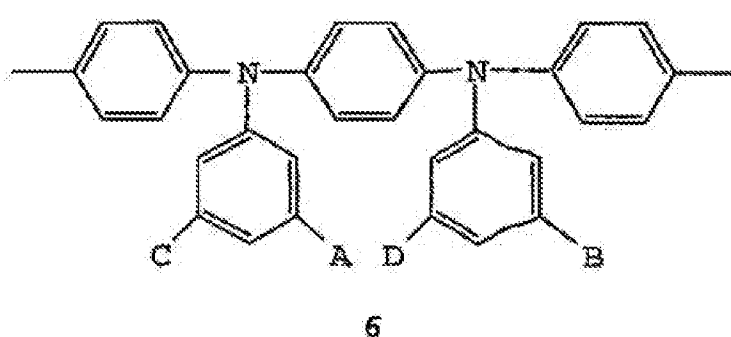
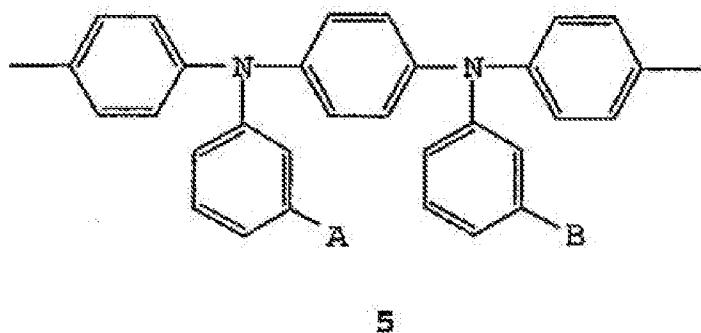
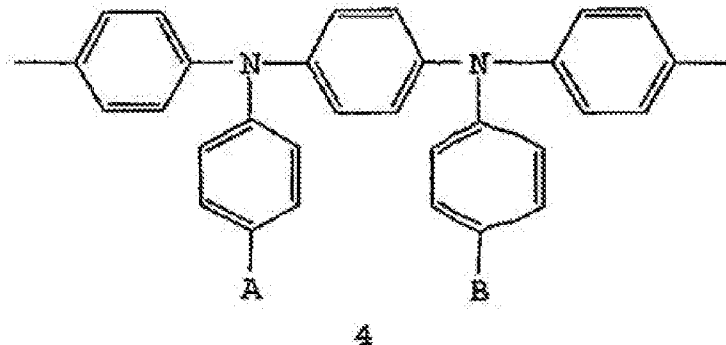
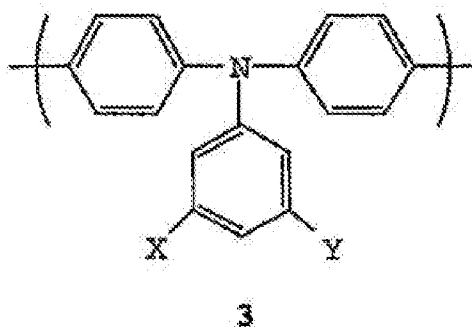
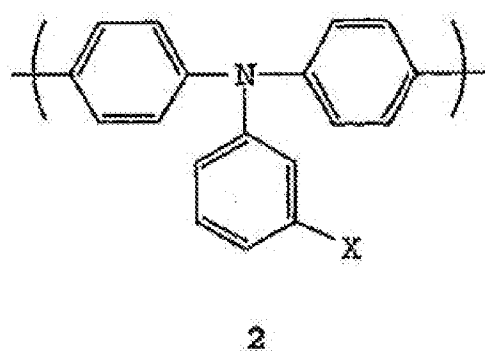
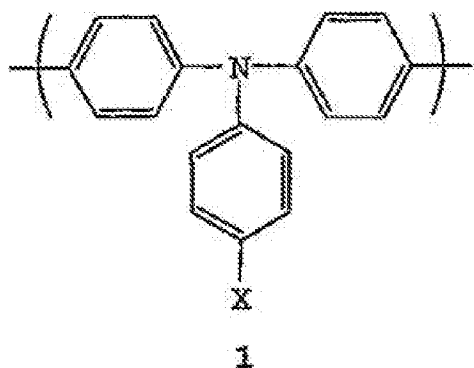
The optical apparatus according to claim 7 1 or whose two or more arylene common repeating units are 9,9-2 substitution fluorene-2,7-diyl.

## [Claim 10]

doria — a reel amine repeating unit is the optical apparatus according to any one of claims 6 to 9 chosen from a repeating unit of the general formula 1-6

## [Formula 1]





An optical apparatus with which X, Y, A, B, C, and D are independently chosen from H or a substituent here.

[Claim 11]

1 of X, Y, A, B, C, and D, or 2 or more. The optical apparatus according to any one of claims 6 to 9 independently chosen from a group which comprises alkyl of branched state or a straight chain replaced selectively, aryl, perfluoro-alkyl, thio alkyl, cyano, alkoxy \*\*, heteroaryl, alkyl aryl, and an arylated alkyl group.

[Claim 12]

The optical apparatus according to any one of claims 1 to 11 whose organic semiconductor material layer is semiconducting polymer.

[Claim 13]

The optical apparatus according to any one of claims 1 to 11 whose organic semiconductor material layer is a semiconductor copolymer.

[Claim 14]

An optical apparatus containing the semiconductor copolymer according to claim 13 including a repeating unit chosen from a fluorene by which a semiconductor copolymer was replaced selectively, a spirofluorene, an indeno fluorene, phenylene, and 9,9-2 substitution fluorene-2,7-diyl.

[Claim 15]

An optical apparatus with which a semiconductor copolymer contains the semiconductor copolymer according to

claim 14 including a repeating unit chosen from 9,9-2 substitution fluorene-2,7-diyl.

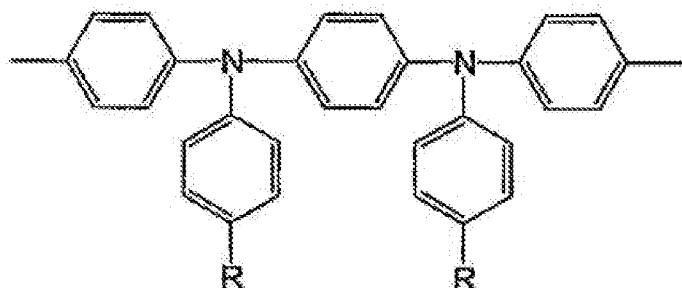
[Claim 16]

doria of the general formula 1-6 as which said semiconductor copolymer is specified to claim 10 — an optical apparatus containing the semiconductor copolymer according to any one of claims 12 to 14 including a repeating unit chosen from a reel amine repeating unit.

[Claim 17]

Said common repeating unit is the optical apparatus according to claim 16 which is a repeating unit of general formula (I),

[Formula 2]



(I)

R each here H, the branched state replaced selectively, or the alkyl of a straight chain, The optical apparatus according to claim 16 independently chosen from aryl, perfluoro-alkyl, thio alkyl, cyano, alkoxy \*\* heteroaryl, alkyl aryl, and the group arylated-alkyl-group-constituted.

[Claim 18]

The optical apparatus according to claim 17 each R [ whose ] is  $C_{1-10}$  of branched state or a straight chain replaced selectively.

[Claim 19]

The optical apparatus according to claim 17 each R [ whose ] is the butyl of branched state or a straight chain replaced selectively.

[Claim 20]

The optical apparatus according to any one of claims 1 to 19 with which a hole-injection material layer is arranged between an anode, electron hole transportation, and an electronic filter layer.

[Claim 21]

The optical apparatus according to claim 20 whose hole-injection material is a poly (ethylene dioxythiophene) layer.

[Claim 22]

The optical apparatus according to claim 20 with which a cathode contains a barium element.

[Claim 23]

A substrate containing an anode is supplied,

Electron hole transportation and an electronic cutoff material layer are laminated to an anode, laminating an organic semiconductor material layer on electron hole transportation and an electronic cutoff material layer — and

A formation method of an optical apparatus including laminating a cathode layer containing barium, strontium, or calcium on an organic semiconductor material layer.

[Claim 24]

A method according to claim 23 by which a hole-injection material layer is laminated between an anode, electron hole transportation, and an electronic cutoff material layer.

[Claim 25]

A method according to claim 23 or 24 by which both electron hole transportation [ and ], an electronic cutoff material layer, and an organic semiconductor material layer are vapor-deposited from a solution.

[Claim 26]

A way according to claim 25 both electron hole transportation [ and ], an electronic cutoff material layer, and an organic semiconductor material layer are polymer.

[Claim 27]

A method according to claim 25 or 26 by which electron hole transportation and an electronic cutoff material layer are heat-treated before lamination of an organic semiconductor material layer.

[Claim 28]

A method according to claim 27 by which heat-treatment is performed below with glass transition temperature of electron hole transportation and an electronic cutoff material.

[Claim 29]

A way according to any one of claims 25 to 28 an organic semiconductor material does not have cross-linking vinyl or an ethynyl group substantially.

---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2006-521008

(P2006-521008A)

(43) 公表日 平成18年9月14日(2006.9.14)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>H 0 1 L 51/50 (2006.01)</b>	H 0 5 B 33/14 B	3 K 0 0 7
<b>H 0 5 B 33/26 (2006.01)</b>	H 0 5 B 33/26 Z	
<b>C 0 9 K 11/06 (2006.01)</b>	H 0 5 B 33/22 D	
	C 0 9 K 11/06 6 9 0	
	C 0 9 K 11/06 6 8 0	

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 24 頁)

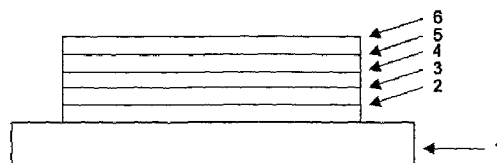
(21) 出願番号	特願2006-500262 (P2006-500262)	(71) 出願人	597063048
(86) (22) 出願日	平成16年3月19日 (2004.3.19)		ケンブリッジ ディスプレイ テクノロジ
(85) 翻訳文提出日	平成17年11月4日 (2005.11.4)		ー リミテッド
(86) 国際出願番号	PCT/GB2004/001209		イギリス・ケンブリッジシャー・CB3・
(87) 国際公開番号	W02004/084260		6 DW・キャンボーン・キャンボーン・ビ
(87) 国際公開日	平成16年9月30日 (2004.9.30)		ジネス・パーク・(番地なし)・ビルディ
(31) 優先権主張番号	0306409.4		ング・2020
(32) 優先日	平成15年3月20日 (2003.3.20)	(74) 代理人	230104019
(33) 優先権主張国	英国 (GB)		弁護士 大野 聖二
		(74) 代理人	100106840
			弁理士 森田 耕司
		(74) 代理人	100105991
			弁理士 田中 玲子
		(74) 代理人	100115679
			弁理士 山田 勇毅

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電子発光装置

(57) 【要約】

本発明は、アノード、バリウム、ストロンチウム又はカルシウムを含むカソード、及びアノード及びカソードの間の有機半導体材料層、を含む光学装置であって、ここで、正孔輸送及び電子遮断材料層はアノードと有機半導体材料層の間に位置する光学装置を提供する。



**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

アノード

バリウム、ストロンチウム又はカルシウムを含むカソード、及び

アノード及びカソードの間の有機半導体材料層、

を含む光学装置であって、

ここで、正孔輸送及び電子遮断材料層はアノードと有機半導体材料層の間に位置する光学装置。

**【請求項 2】**

電子発光装置である請求項 1 に記載の光学装置。

10

**【請求項 3】**

有機半導体材料層が赤色、緑色及び青色電子発光材料を含むフルカラー装置である請求項 2 に記載の光学装置。

**【請求項 4】**

カソードがバリウムを含む請求項 1 ないし 3 のいずれかに記載の光学装置。

**【請求項 5】**

正孔輸送及び電子遮断金属層がトリアリールアミンを含む請求項 1 ないし 4 のいずれかに記載の光学装置。

**【請求項 6】**

トリアリールアミンがポリマーの繰り返し単位として供給される請求項 5 に記載の光学装置。

20

**【請求項 7】**

ポリマーが 1 又は 2 以上のアリーレンコ共同繰り返し単位を含む請求項 6 に記載の光学装置。

**【請求項 8】**

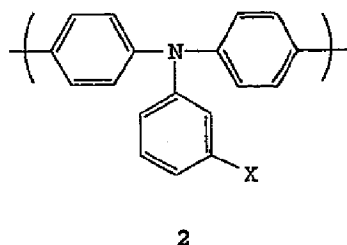
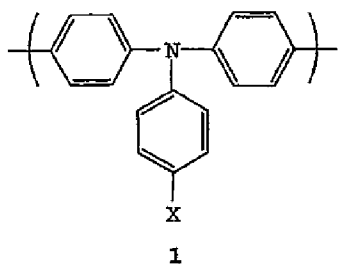
1 又は 2 以上のアリーレンコ共同繰り返し単位が選択的に置換されたフルオレン、スピロフルオレン、インデノフルオレン及びフェニレン、好ましくは、9, 9-2 置換フルオレン-2, 7-ジイルから選択される請求項 7 に記載の光学装置。

**【請求項 9】**

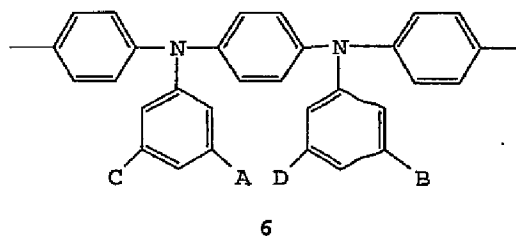
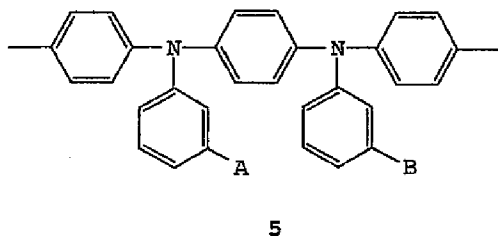
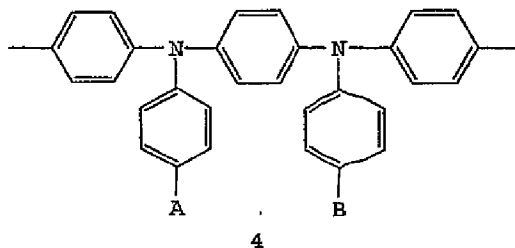
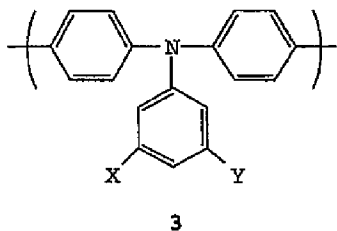
トリアリールアミン繰り返し単位が一般式 1-6 の繰り返し単位から選択される請求項 6 ないし 8 のいずれかに記載の光学装置。

30

## 【化 1】



10



20

ここで、X、Y、A、B、C 及び D は、H 又は置換基から独立して選択される。より好ましくは、X、Y、A、B、C 及び D の 1 又は 2 以上は、選択的に置換された、分岐状又は直鎖のアルキル、アリール、ペルフルオロアルキル、チオアルキル、シアノ、アルコキシ、ヘテロアリール、アルキルアリール及びアリールアルキル基から構成される群から独立して選択される。

30

## 【請求項 10】

有機半導体材料層は半導体ポリマー、好ましくは半導体コポリマーである請求項 1 ないし 9 のいずれかに記載の光学装置。

## 【請求項 11】

半導体コポリマーが選択的に置換されたフルオレン、スピロフルオレン、インデノフルオレン及びフェニレン、好ましくは 9, 9-2 置換フルオレン-2, 7-ジイルから選ばれる繰り返し単位を含む請求項 10 に記載の半導体コポリマーを含む光学装置。

## 【請求項 12】

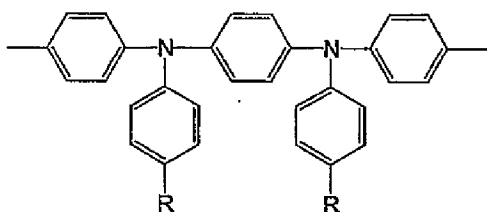
前記半導体コポリマーが請求項 9 に規定される一般式 1-6 のトリアリールアミン繰り返し単位から選択される繰り返し単位を含む請求項 10 又は 11 に記載の半導体コポリマーを含む光学装置。

40

## 【請求項 13】

前記共同繰り返し単位が一般式 (1) の繰り返し単位である請求項 12 に記載の光学装置。

## 【化 2】



(I)

10

ここで、各 R が、H 又は選択的に置換された、分岐状又は直鎖のアルキル、アリール、ペルフルオロアルキル、チオアルキル、シアノ、アルコキシ、ヘテロアリール、アルキルアリール、及びアリールアルキル基、より好ましくは  $C_{1-10}$  アルキル、さらに好ましくはブチルから構成される群から独立して選択される請求項 12 に記載の光学装置。

## 【請求項 14】

トリアリールアミン繰り返し単位のもル比が 50% 以下、より好ましくは 30% 以下、最も好ましくは 1-10% である請求項 12 ないし 14 のいずれかに記載の光学装置。

## 【請求項 15】

正孔注入材料層がアノードと正孔輸送及び電子遮断層の間に配置される請求項 1 ないし 14 のいずれかに記載の光学装置。

20

## 【請求項 16】

正孔注入材料がポリ（エチレンジオキシチオフエン）層である請求項 15 に記載の光学装置。

## 【請求項 17】

カソードがバリウム元素を含む請求項 15 に記載の光学装置。

## 【請求項 18】

アノードを含む基板を供給し、  
正孔輸送及び電子遮断材料層をアノードに積層し、  
有機半導体材料層を正孔輸送及び電子遮断材料層上に積層し、かつ、  
有機半導体材料層上に、バリウム、ストロンチウム又はカルシウムを含むカソード層を積層する  
ことを含む光学装置の形成方法。

30

## 【請求項 19】

正孔注入材料層がアノードと正孔輸送及び電子遮断材料層の間に積層される請求項 18 に記載の方法。

## 【請求項 20】

正孔輸送及び電子遮断材料層並びに有機半導体材料層が共に溶液から蒸着される請求項 18 又は 19 に記載の方法。

## 【請求項 21】

正孔輸送及び電子遮断材料層並びに有機半導体材料層が共にポリマーである請求項 20 に記載の方法。

40

## 【請求項 22】

正孔輸送及び電子遮断材料層が有機半導体材料層の積層前に加熱処理される請求項 20 又は 21 に記載の方法。

## 【請求項 23】

加熱処理が正孔輸送及び電子遮断材料のガラス転移温度以下で行われる請求項 22 に記載の方法。

## 【請求項 24】

有機半導体材料が実質的に架橋性ビニル又はエチニル基を有しない請求項 20 ないし 2

50

3のいずれかに記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、有機光学装置、特に、有機電子発光及び起電装置に関するものである。

【背景技術】

【0002】

光学電気装置の1つの種類は有機材料を発光（有機発光装置又はOLED）又は光電池若しくは光検出器（光起電装置）の活性要素として使用することである。これらの装置の基本的な構造は、有機層へ負電荷輸送体（電子）を注入又は受領するカソードと正電荷（正孔）を注入又は受領するアノードの間に挟まれる半導体有機層からなる。

10

【0003】

有機電子発光装置においては、電子及び正孔は半導体層に注入され、そこで結合して放射性崩壊に至る励起を生じる。WO90/13148においては、有機発光材料はポリマー、すなわち、ポリ（p-フェニレンビニレン）（PPV）である。他の公知の発光ポリマーはポリフルオレン及びポリフェニレンを含む。米国特許4539507号明細書においては、有機発光材料は（8-ヒドロキシキノリン）アルミニウム（Alq<sub>3</sub>）のような低分子材料として知られる種類のものである。WO99/21935は、デンドリマーとして知られる材料の種類を開示する。実際の装置においては、電極の1つは透明であり、光子が装置から放出するのを許容する。

20

【0004】

有機光起電装置は有機電子発光装置と同じ構造を有するが、例えば、WO96/16449に記載されるように電荷は結合されるより分離される。

【0005】

多くの研究を要してきたOLED設計の1つの特徴はカソードの選択である。カソードを選択する際に考慮すべき要因は、（a）発光材料の最低空準位軌道（LUMO）に比較したカソードの仕事関数、及び（b）有機材料を劣化させる又はその逆のカソードの可能性である。したがって、任意の材料にとって適当なカソードの選択は簡単ではなく、フルカラーOLEDのようにカソードが赤、緑及び青色の全ての3つの発光材料と相性がよいことが要求されるとさらに複雑である。例えば、Synthetic Metals 111-112（2000）、125-128は、カソードがLiF/Ca/Alであるフルカラーディスプレイを開示している。本発明の発明者らはこのカソードは特に青色発光材料に関して効率的であるが、緑、特に赤色発光体についてはよくない結果をもたらすことを発見した。このカソードについて、本発明の発明者は、リチウムが電子発光材料に混入することによると信じられている緑及び赤の画素が駆動していないときにこれら色の効率が悪化する問題を発見した。

30

【0006】

バリウムを含むカソードについていくつかの関心が寄せられた。例えば、バリウム元素を含むカソードは、WO98/57381、Appl. Phys. Lett. 2002, 81（4）、634及びWO02/84759に開示され、フッ化バリウムを含むカソードがAppl. Phys. Lett. 2001, 79（5）、2001及び出願人の共同出願であるPCT GB02/03882に開示されている。しかしながら、カソードを含むバリウムはまだ欠点を有している。特に、バリウムの仕事関数は相対的に高く、電子を典型的な青色発光材料のLUMOに注入させる。よって、バリウムは少なくとも青色発光材料にとって相対的に電子注入効率は低い。

40

【0007】

したがって、本発明の目的は、カソードが比較的工作関数の高い金属を含み、しかし性能は改良され、特に、バリウムを含むカソードを有する従来装置と比較して寿命（すなわち、一定の電流下で装置の輝度が最初の輝度の半分に低下するまでに要する時間）の改善及び効率の改善がなされた有機光学装置を提供する。

50



【特許文献1】WO98/57381

【特許文献2】WO02/84759

【非特許文献1】Appl. Phys. Lett. 2002, 81(4), 634

【非特許文献2】Appl. Phys. Lett. 2001, 79(5), 2001

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明の発明者は、バリウムのような相対的に高い仕事関数を含むカソードと正孔輸送／電子遮断層の組み合わせが色の範囲にわたってOLEDの寿命及び効率を改良することを発見した。

10

【0009】

バリウムは2.7 eVの仕事関数、ストロンチウムは2.59 eVの仕事関数、カルシウムは2.87 eVの仕事関数を有する（出典：J. Appl. Phys. 48(11) 1997, 4730）。

したがって、本発明の第1の側面は次のものを含む光学装置を提供する。

アノード

バリウム、ストロンチウム又はカルシウムを含むカソード、及び

アノード及びカソードの間の有機半導体層。

ここで、正孔輸送及び電子遮断材料はアノードと有機半導体材料層の間に位置する。

【0010】

20

好ましくは、カソードはバリウム、より好ましくはバリウム元素を含む。あるいは、カソードはフッ化バリウムのようなバリウム化合物を含むことができる。

【0011】

好ましくは、光学装置は電子発光装置であり、より好ましくは、有機半導体材料層が赤、緑及び青色電子発光材料を含むフルカラー電子発光装置である。

【0012】

好ましくは、正孔輸送及び電子遮断材料層はトリアリールアミンを含む。より好ましくは、トリアリールアミンはポリマーの繰り返し単位として供給される。この場合、ポリマーは、好ましくは1又は2以上のアリーレン共同繰り返し単位を有するコポリマーである。好ましい共同繰り返し単位は選択的に置換されたフルオレン、スピロフルオレン、インデノフルオレン及びフェニレン、より好ましくは9,9-2置換されたフルオレン2,7-ジイルから選択的に選ばれる。

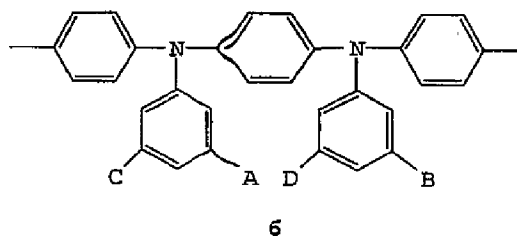
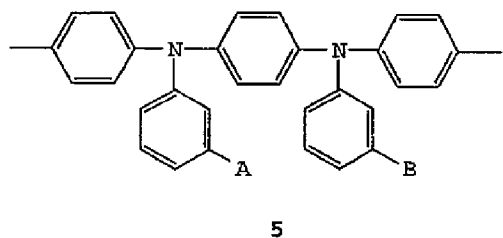
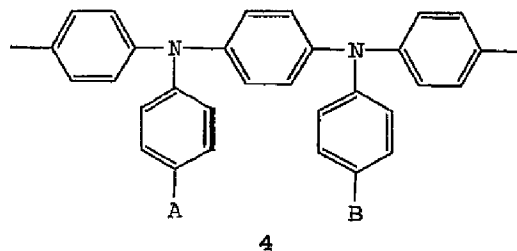
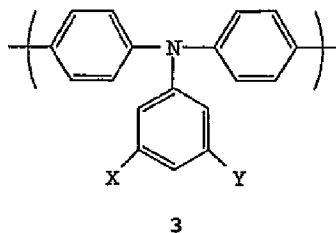
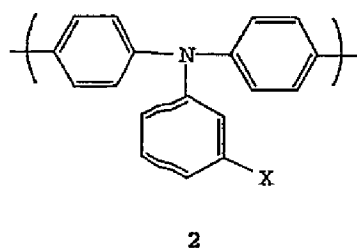
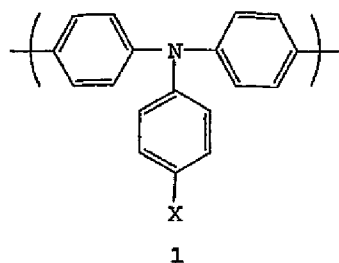
30

【0013】

トリアリールアミンがポリマーの繰り返し単位であるとき、好ましくは一般式1-6の繰り返し単位から選択される。

【0014】

## 【化 3】



ここで、X、Y、A、B、C 及び D は、H 又は置換基から独立して選択される。より好ましくは、X、Y、A、B、C 及び D の 1 又は 2 以上は、選択的に置換された、分岐状又は直鎖のアルキル、アリール、ペルフルオロアルキル、チオアルキル、シアノ、アルコキシ、ヘテロアリール、アルキルアリール及びアリールアルキル基から構成される群から独立して選択される。最も好ましくは、X、Y、A 及び B は C<sub>1-10</sub> アルキルである。一般式 1 の繰り返し単位は最も好ましい。

## 【0015】

好ましくは、有機半導体材料層は半導体ポリマー、より好ましくは半導体コポリマーである。

## 【0016】

有機半導体材料がコポリマーのとき、好ましい繰り返し単位は、選択的に置換されたフルオレン、スピロフルオレン、インデノフルオレン及びフェニレン、より好ましくは、9, 9-2 置換フルオレン-2, 7-ジイルから選択される。好ましい 9-置換基は、選択的に置換されたアルキル及びアリールである。

## 【0017】

一般式 1-6 のトリアリールアミンは半導体ポリマーの好ましい繰り返し単位であり、最も好ましくは次の段落で特定される繰り返し単位との組み合わせである。

## 【0018】

1 つの特に好ましいトリアリールアミン繰り返し単位は、一般式 (I) の選択的に置換された繰り返し単位である。

10

【 0 0 1 9 】

20

好ましくは、正孔注入材料層は、アノードと正孔輸送及び電子遮断層の間に配置される。正孔注入材料は好ましくはポリマーであり、より好ましくはポリ（エチレンジオキシチオフェン）である。

好ましくは、カソードは、バリウム元素、ストロンチウム又はカルシウムを含む有機半導体層と接触する第1層及び不活性金属を含む第2層を含む。好ましくは、不活性金属は、銀、アルミニウム又は金である。

30

第 2 の側面において、本発明は次の工程を含む光学装置の形成方法を提供する。

アノードを含む基板を提供する、

アノード上に正孔輸送及び電子遮断材料層を積層する。

正孔輸送及び電子遮断材料層上に有機半導体材料層を積層する、

有機半導体材料層上にバリウム、ストロンチウム又はカルシウムを含むカソードを積層する。

好ましくは、正孔注入材料層はアノードと正孔輸送及び電子遮断材料層の間に積層される。

40

本発明の発明者らは、驚くべきことに、溶解性正孔輸送及び電子遮断材料の溶液蒸着は、少なくとも部分的に溶解に抵抗性のある層、特に、正孔輸送及び電子遮断材料が別のやり方では溶け込む溶媒を使用して有機材料層を積層するときに溶解に抵抗性を有する層を生成することを発見した。溶解に対する抵抗性は、有機半導体材料が正孔輸送及び電子遮断層と完全に混ざることなく溶液から蒸着されるのを可能にする。本発明の発明者らは、（a）PEDT／PSS層が使用されるとされないにかかわらず、（b）正孔輸送及び電子遮断材料が空气中又は窒素のみの雰囲気中で蒸着されるときに、溶解性に対する抵抗が得られることを発見した。

## 50

したがって、正孔輸送及び電子遮断材料層並びに有機半導体材料層は両者とも溶液から積層されるのが好ましい。この場合、正孔輸送及び電子遮断層と有機半導体材料層は共に好ましくはポリマーである。

【0026】

正孔輸送及び電子遮断材料層の溶解に対する抵抗性は蒸着に続く層の加熱によって増加する。したがって、正孔輸送及び電子遮断材料層並びに有機半導体材料層が共に溶液から蒸着されるとき、正孔輸送及び電子遮断層は有機半導体材料層の積層の前に加熱処理されることが好ましい。好ましくは、加熱処理は、正孔輸送及び電子遮断材料のガラス転移温度（ $T_g$ ）以下で行われる。好ましくは、有機半導体材料は架橋性ビニル又はエチニル基を実質的に有しない。

10

【0027】

「赤色発光材料」とは、電子発光によって、波長600～750nmの範囲、好ましくは600～700nmの範囲、より好ましくは610～650nmの範囲、最も好ましくは650～660nmの範囲を有する放射線を放射する有機材料を意味する。

【0028】

「緑色発光材料」とは、電子発光によって、波長510～580nmの範囲、好ましくは510～570nmの範囲を有する放射線を放射する有機材料を意味する。

【0029】

「青色発光材料」とは、電子発光によって、波長400～500nmの範囲、好ましくは430～500nmの範囲を有する放射線を放射する有機材料を意味する。

20

【発明を実施するための最良の形態】

【0030】

図1を参照すると、本発明のPLED又は光起電装置は、基板1、インジウム錫酸化物からなるアノード2、有機正孔注入材料からなる層3、正孔輸送及び電子遮断材料からなる層4、有機半導体材料からなる層5及びカソード6を含む。

【0031】

光学装置は湿気及び酸素によって影響を受けやすい。したがって、基板は、好ましくは、湿気と酸素が装置に浸入するのを防止する良好な遮断特性を有する。基板は通常ガラスであるが、特に装置の柔軟性が望まれるとき他の基板も使用することができる。例えば、基板は、交替プラスチックの基板を開示するUS6268695のようなプラスチック並びにEP0949850に開示されるようなガラス及びプラスチックの遮断層又は薄板を含むことができる。

30

【0032】

必須ではないが、アノードから半導体ポリマーへの正孔の注入を促進するので、有機正孔注入材料の層3の存在が望ましい。有機正孔注入材料の例としては、EP0901176及びEP0947123に開示されるようなポリ（エチレンジオキシチオフェン）（PEDT/PS）又はUS5723873及びUS5798170に開示されるようなポリアニリンを含む。

【0033】

カソード6はバリウムを含む層を含む。この層は、バリウム単一からなるか又はバリウムと他の金属、例えば、バリウムを含む合金を含むことができる。バリウム元素の代替として、カソード6は、誘電体バリウム塩、特に、Appl. Phys. Lett. 2001に開示されるようなフッ化バリウムを含むことができる。

40

【0034】

カソード6は、バリウムを含む層の上に相対的に不活性な金属による封止層を含む。適切な不活性金属は、銀、金及びアルミニウムを含む。

【0035】

本装置は、好ましくは、湿気及び酸素の浸入を防ぐためにカプセル（図示しない）によって封止する。適切なカプセルは、ガラスのシート、例えば、WO01/81649に開示されるポリマーと誘電体の積層体のような適切な遮断特性を有する薄膜、又は例えば、

50

W O O 1 / 1 9 1 4 2 に開示される気密性の容器を含む。

【 0 0 3 6 】

実用的な装置においては、光が吸収（光応答装置の場合）又は放出（P L E D の場合）電極の少なくとも 1 つは半透明である。アノードが透明であるとき、典型的には、インジウム錫酸化物を含む。透明カソードの例は、例えば、G B 2 3 4 8 3 1 6 である。透明、バリウム含有カソードの例は、バリウムと金の 2 層を含む。

【 0 0 3 7 】

典型的な電子発光装置は 4 . 8 e V の仕事関数を有するアノードを含む。したがって、層 4 の正孔輸送電子遮断材料による正孔の輸送のための適切な H O M O レベルは好ましくは約 4 . 8 - 5 . 5 e V である。電子遮断機能のための層 4 の正孔輸送電子遮断材料の L U M O レベルは、最も深い（すなわち最も活性な）L U M O レベルを有する層 5 の材料より好ましくは浅く（すなわち、活性ではない）、より好ましくは 1 . 6 ~ 2 . 3 e V である。

10

【 0 0 3 8 】

正孔輸送及び電子遮断層はトリアリールアミン含有低分子、デンドリマー、ホモポリマー又はコポリマーである。例えば、フルオレン-トリアリールアミンコポリマーは W O 9 9 / 5 4 3 8 5 に開示されている。正孔輸送及び電子遮断層 4 としての使用に適切な他の材料は、I E E E T r a n s a c t i o n s o n E l e c t r o n D e v i c e s , 1 9 9 7 , 4 4 ( 8 ) , 1 2 6 3 - 1 2 6 8 に開示されるポリ（ビニルカルバゾール）である。

20

【 0 0 3 9 】

層 5 を形成するために使用される有機半導体材料は、蛍光を発する低分子、デンドリマー又はポリマーである。層 5 は、替わりに、ホスト材料に燐光材料がドーピングされたものでもよい。

【 0 0 4 0 】

層 5 として使用される適切なポリマーは、ポリフルオレン、特に、2 , 7 - 結合 9 , 9 ジアルキルポリフルオレン又は 2 , 7 結合 9 , 9 ジアリールポリフルオレン；ポリスピロフルオレン、特に 2 , 7 結合ポリ 9 , 9 - スピロフルオレン；ポリインデノフルオレン、特に 2 , 7 結合ポリ - 9 , 9 - インデノフルオレン；ポリフェニレン、特にアルキル又はアルコキシ置換ポリ - 1 , 4 - フェニレン、のようなポリ（p - フェニレンビニレン）及びポリアリーレンのようなポリ（アリーレンビニレン）のようなポリ（アリーレンビニレン）を含む。このようなポリマーは、例えば、A d v . M a t e r . 2 0 0 0 1 2 ( 2 3 ) 1 7 3 7 - 1 7 5 0 及びその引用文献に開示されている。

30

【 0 0 4 1 】

上記のポリアリーレンは、例えば、W O 0 0 / 5 3 6 5 6 に開示される鈴木重合及び例えば、" M a c r o m o l e c u l e s " , 3 1 , 1 0 9 9 - 1 1 0 3 ( 1 9 9 8 ) に開示されるような山本重合によって便利に形成され得る。山本重合はハロゲン官能基のカップリングを伴う。したがって、各モノマーには、（a）ボロン酸基、ボロンエステル基及びボラン基から選択されるボロン誘導官能基、（b）ハロゲン官能基から構成される群から各官能基が独立して選択される 2 つの反応性官能基が供給されることが好ましい。

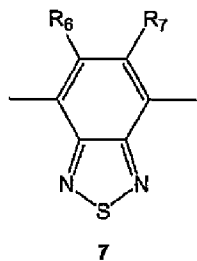
40

【 0 0 4 2 】

前述のポリアリーレンは、上記の正孔輸送繰り返し単位 1 - 6 又はヘテロアリール繰り返し単位のような他の繰り返し単位を含むことができる。特に好ましいヘテロアリール繰り返し単位は一般式 7 - 2 1 の単位を含む。

【 0 0 4 3 】

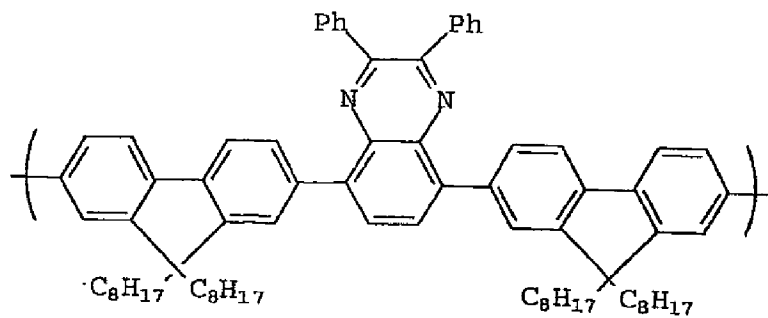
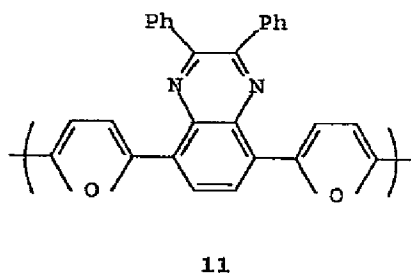
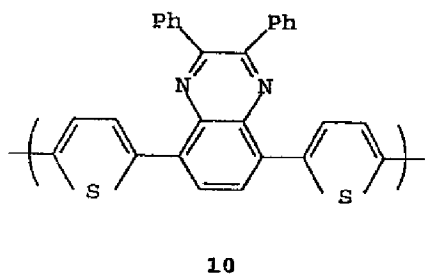
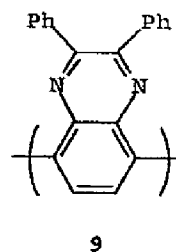
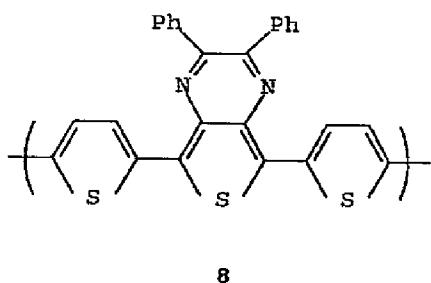
【化 5】



ここで、 $R_6$ 及び $R_7$ は同じか異なり、それぞれ独立してハロゲン又は置換基、好ましくは、アルキル、アリール、ペルフルオロアルキル、チオアルキル、シアノ、アルコキシ、ヘテロアリール、アルキルアリール又はアリールアルキルである。製造の容易化のためには、 $R_6$ 及び $R_7$ は同じであることが好ましい。より好ましくは、これらは同じか、それぞれフェニル基である。

【0044】

【化 6-1】



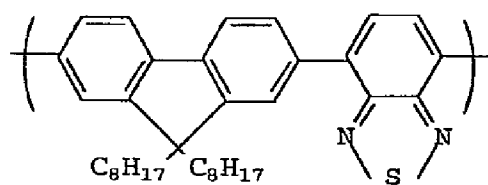
10

20

30

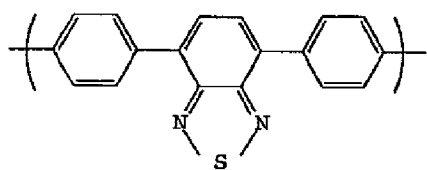
40

【化 6 - 2】

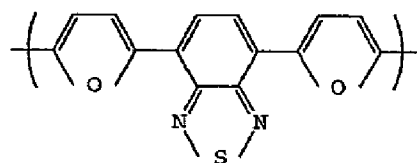


10

13

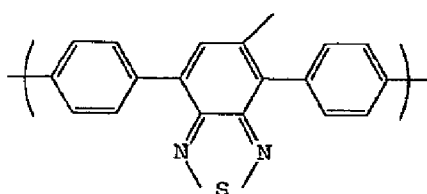


14

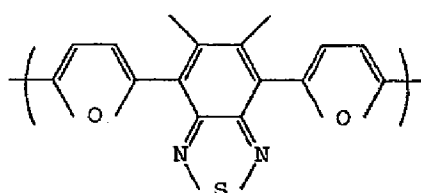


15

20

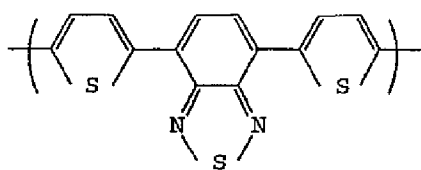


16

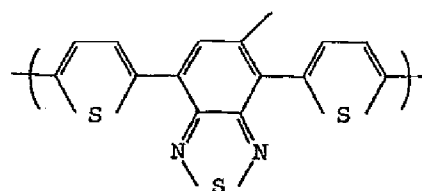


17

30



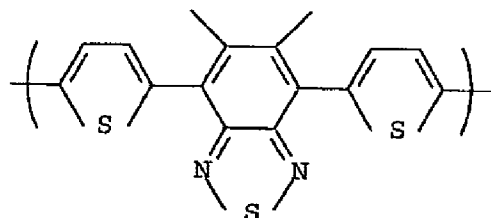
18



19

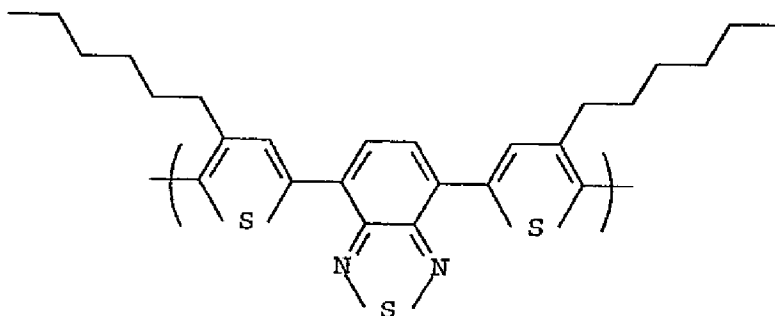
40

## 【化 6 - 3】



20

10



21

20

他の適切なアリーレン繰り返し単位は公知であり、例えば、W O O O / 5 5 9 2 7 及び W O O O / 4 6 3 2 1 に開示されているが、これらの内容は引用刊行物として本明細書に組み込まれる。

## 【0045】

単一ポリマー又は複数のポリマーは溶液から層5を形成するために蒸着される。ポリアリーレン、特に、ポリフルオレンに対する適切な溶媒は、トルエン及びキシレンのようなモノ又はポリアルキルベンゼンを含む。複数のポリマーが蒸着される場合、少なくとも2つの正孔輸送ポリマー、電子輸送ポリマーを含み、装置がPLEDの場合、W O 9 9 / 4 8 1 6 0 に開示される発光ポリマーを含む。あるいは、層5は、例えば、W O O O / 5 5 9 2 7 及び U S 6 3 5 3 0 8 3 に開示されるように、2又はそれ以上の正孔輸送領域、電子輸送領域及び発光領域から選択される領域を含む単一ポリマーから形成される。正孔輸送、電子輸送及び発光の各機能は、独立したポリマー又は単一ポリマーの分離した領域によって提供される。あるいは、2以上の機能が単一領域又はポリマーによって達成される。特に、単一ポリマー又は領域は電荷輸送と発光の両者を行うことができる。各領域は単一の繰り返し単位を含むことができ、例えば、トリアリールアミン繰り返し単位は正孔輸送領域であり得る。あるいは、電子輸送領域としてポリフルオレン単位の鎖のような繰り返し単位の鎖であり得る。そのようなポリマー内の異なる領域は、U S 6 3 5 3 0 8 3 のようにポリマー主鎖に沿って、あるいは W O O 1 / 6 2 8 6 9 のようにポリマー主鎖の分岐基として供給される。層4の正孔輸送及び電子遮断特性に関しては、このような特性は層5を含む1又は複数のポリマーから選択的に除去される。

## 【0046】

層4及び5は、有機光学装置における複数層を形成する任意のプロセスによって形成される。層4と5の混合を最小化することが望ましい、低分子の場合、各層は典型的には真空下での蒸気によって蒸着できるので簡単である。これに対して、 dendrimer 及びポリマーは典型的には溶液から蒸着され、したがって、層5が溶液から溶液蒸着層4上に蒸着

30

40

50



されるとき相互の混合を防ぐ技術を導入することが望ましい。複数の溶液蒸着層の相互混合を防止するための1つの技術は、他の技術も知られているが、本発明の第2の側面で記載される加熱処理工程である。例えば、IEEE Transactions on Electron Devices, 1997, 44(8), 1263-1268は、異なる溶媒を必要とする2つの材料の溶液蒸着、すなわち、複数層の第2層を蒸着するために使用される溶媒は下層を溶解しないことについて記述している。例えば、WO94/03030に開示される他の技術は、溶解性「前駆体」ポリマーの蒸着及びその加熱によって不溶性PPVを形成することによって第1層として不溶性PPVを使用し、次いで、その上に溶液から他の層を蒸着するものである。例えば、US6107452に開示される他の技術は、溶液から架橋性基を含む層を蒸着し、次いで、例えば加熱又はUV処理のよう

10

#### 【0047】

本発明の方法によって製造される光学装置は、好ましくは、第1及び第2電極が電荷輸送体を注入するときPLEDである。この場合、層5は発光層である。

#### 【0048】

光学装置は、第1及び第2の電極が電荷輸送体を受けとるとき、好ましくは、光起電装置又は光検出器である。この場合、層5は、電子を輸送することができる材料を含む。

#### 【0049】

電子発光装置は、モノクロ、マルチカラー又はフルカラーとすることができる。モノクロ装置の製造プロセスは、スピコート及びディップコートを含む。フルカラーディスプレイの製造プロセスは、例えば、EP0880303に開示されるようなインクジェット印刷、及び例えば、EP1003354に開示されるようなレーザー誘導サーマル画像化を含む。

20

#### 【実施例】

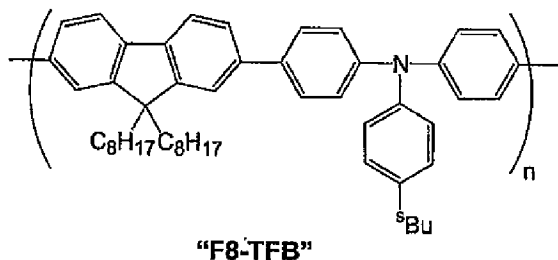
#### 【0050】

##### 一般的手法

本発明は、正孔輸送及び電子遮断材料として、下に図示されWO99/54385に開示されるポリマー“F8-TFB”を使用して例証される。

#### 【化7】

30



#### 【0051】

一般的手法は下記の工程に従う。

40

- 1) Baytron (登録商標) として Byaer 社から入手可能な PEDT/PPS をガラス基板上のインジウム錫酸化物にスピコートにより積層する。
- 2) 濃度 2 % w/v を有するキシレン溶液よりスピコートにより F8-TFB を積層する。
- 3) 選択的に、装置を 180℃、1 時間加熱する。
- 4) 選択的に、残りの溶解性 F8-TFB を除去するためにキシレン中で基板をスピン洗浄する。
- 5) キシレン溶液から半導体ポリマー層をスピコートにより厚さ約 750 Å まで積層する。
- 6) 半導体ポリマー上に蒸発によって半導体ポリマーに接触してバリウム金属の第1層か

50

らなるカソードを、及びバリウム金属層上にアルミニウムの封止層を蒸着する。

7) EP0776147に開示される気密の金属容器を用いて装置を封止する。

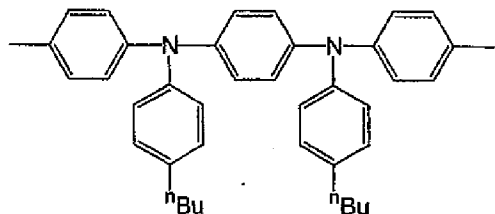
【0052】

#### 実施例1－青色電子発光装置

選択的工程である工程3を含み、選択的工程である工程4を除いて、上記の一般的手法が行われた。使用された有機半導体ポリマーは次の繰り返し単位を有する青色電子発光コポリマーであった。65モル%の9,9-ジ-n-オクチルフルオレン-2,7-ジイル、30モル%の9,9-ジフェニルフルオレン-2,7-ジイル、及び5モル%の繰り返し単位”PFB”（下記に代表される）。ポリマーは、WO00/53656に開示される方法の鈴木重合によって製造された。

10

【化8】



“PFB”

20

【0053】

比較の目的のため、F8-TFBが蒸着されていない（すなわち、工程2-4を省略）点を除いて、同一の装置が製造された。

【0054】

理論に拘束されないで述べると、寿命の改良は、電子がPEDT:PSS及び／又はアノード（すなわち、正孔注入）層に流入するのを防ぐF8-TFB層のためである。

【0055】

#### 実施例2－アミン含有量の変化を伴う青色電子発光装置

ポリマー内のPFB繰り返し単位のモル比が2.5%～20%まで変動する点を除いて（ジフェニルフルオレン比は30%に保たれ、PFB比はジフェニルフルオレン比の増加又は減少によって変化する）、実施例1のプロセスに従って一連の装置が製造された。

30

【0056】

比較の目的のため、F8-TFB層が積層されていない（すなわち、工程2-4を省略）点を除いて、同一の一連の装置が製造された。

【0057】

図3から分かるように、本発明の装置の外部量子効果（EQE）は、少なくとも同様に低いPFB含有率において、F8-TFB層が存在しない比較の装置より十分に大きい。

【0058】

理論に拘束されずに言うならば、バリウムは比較的不良な電子注入力を有すると信じられているので、低いアミン含有量は優れた装置特性をもたらすと信じられている。したがって、正孔を輸送することができるPFB繰り返し単位の量が減少するとき電荷はバランスする。同様に、良好な電子注入材（例えば、誘電材料、特に、フッ化リチウムのようなフッ化物）の選択はアミンのより高いもる比において最大の性能を発揮する。

40

【0059】

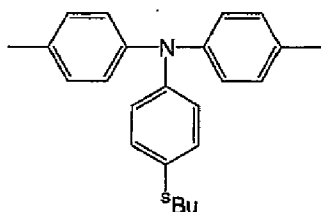
#### 実施例3－赤色電子発光装置

使用された有機半導体材料が次の繰り返し単位の赤色電子発光ポリマーである点を除いて、実施例1のプロセスが行われた。50モル%の9,9-ジ-n-オクチルフルオレン-2,7-ジイル、17モル%の”TFB”繰り返し単位（下記に図示する）、30モル%の1,3,2-ベンゾチアジアゾール-4,7-ジイル及び3モル%の4,7-ビス（2-チオフェン-5-イル）-1,3,2-ベンゾチアジアゾール。このタイプの材料は

50

、W O O O / 4 6 3 2 1 及び W O O O / 5 5 9 2 7 に開示されており、その内容は引用文献として本明細書に組み込まれる。

【化 9】



“TFB”

10

【 0 0 6 0 】

図 4 は、F 8 - T F B 層を含む装置はこの層を含まない比較装置より効率が低いことを示す。低い電圧において最も十分に改善されている。

【 0 0 6 1 】

さらに、赤色電子発光装置の寿命は比較装置に比べて少なくとも 2 倍である。

【 0 0 6 2 】

#### 実施例 4 - 緑色電子発光装置

使用される半導体材料が、例えば、W O O O / 5 5 9 2 7 及び W O O O / 4 6 3 2 1 に開示される緑色電子発光ポリマーである点を除いて、実施例 1 のプロセスにしたがって装置が製造された。

【 0 0 6 3 】

赤色及び青色電子発光装置については、F 8 - T F B 層を含まない装置に比較して寿命及び効率が共に実質的に改良されていることが観察された。

【 0 0 6 4 】

本発明の装置は、広い範囲の色にわたって O L E D が改良されていること、このような装置はフルカラーディスプレイ、すなわち、赤、緑及び青色の電子発光材料を含むものに特に適切であることを示している。

【 0 0 6 5 】

本発明は、特定の例示的な実施例によって記載されているが、特許請求の範囲に規定される本発明の精神及び範囲から逸脱しない限り、本明細書に開示されている特長の多くの変形、変更及び／又は組み合わせが当業者には明らかであるといえよう。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 6 6 】

【図 1】本発明の電子発光装置を示す。

【図 2】青色電子発光装置における輝度－時間曲線を示す。

【図 3】一連の青色電子発光装置における外部量子効率－アミン含有量曲線を示す。

【図 4】赤色電子発光装置における効率－バイアス曲線を示す。

【符号の説明】

【 0 0 6 7 】

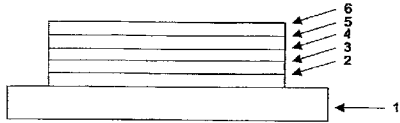
- 1 基板
- 2 インジウム錫酸化物アノード
- 3 有機正孔注入材料
- 4 正孔輸送及び電子遮断材料
- 5 有機半導体材料層
- 5 カソード

20

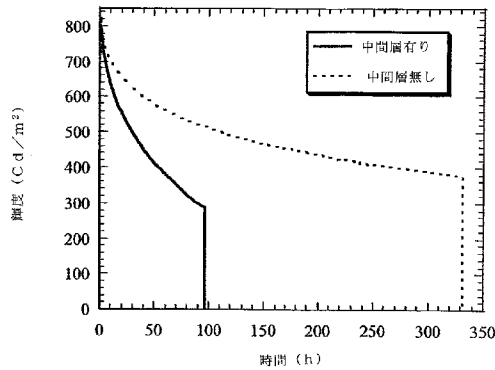
30

40

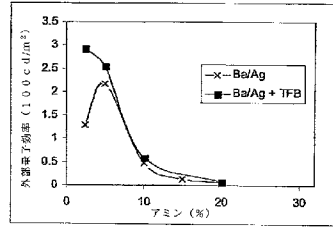
【図 1】



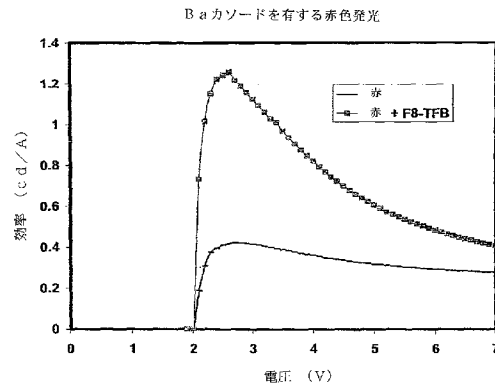
【図 2】



【図 3】



【図 4】



## 【手続補正書】

【提出日】平成17年11月4日(2005.11.4)

## 【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

アノード

バリウム、ストロンチウム又はカルシウムを含むカソード、及び

アノード及びカソードの間の有機半導体材料層、

を含む光学装置であって、

ここで、正孔輸送及び電子遮断材料層はアノードと有機半導体材料層の間に位置する光学装置。

【請求項 2】

電子発光装置である請求項 1 に記載の光学装置。

【請求項 3】

有機半導体材料層が赤色、緑色及び青色電子発光材料を含むフルカラー装置である請求項 2 に記載の光学装置。

【請求項 4】

カソードがバリウムを含む請求項 1 ないし 3 のいずれかに記載の光学装置。

【請求項 5】

正孔輸送及び電子遮断金属層がトリアリールアミンを含む請求項 1 ないし 4 のいずれかに記載の光学装置。

## 【請求項 6】

トリアリールアミンがポリマーの繰り返し単位として供給される請求項 5 に記載の光学装置。

## 【請求項 7】

ポリマーが 1 又は 2 以上のアリーレン共同繰り返し単位を含む請求項 6 に記載の光学装置。

## 【請求項 8】

1 又は 2 以上のアリーレン共同繰り返し単位が選択的に置換されたフルオレン、スピロフルオレン、インデノフルオレン及びフェニレン、9，9-2 置換フルオレン-2，7-ジイルから選択される請求項 7 に記載の光学装置。

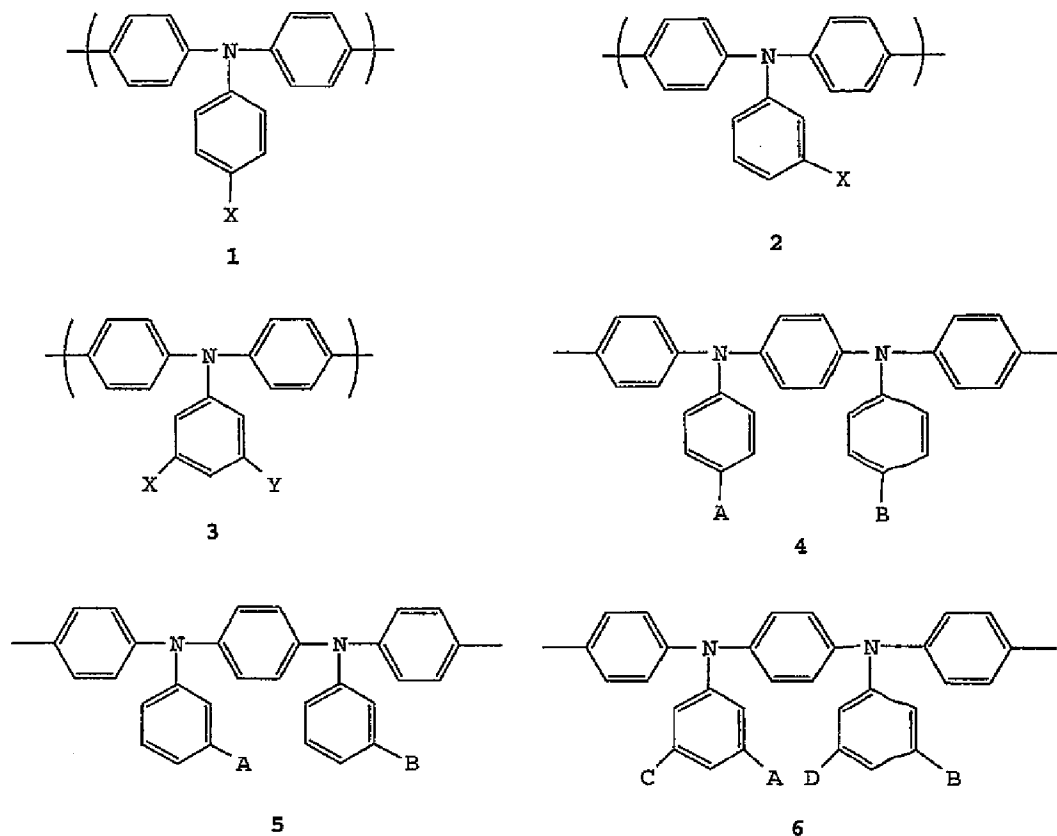
## 【請求項 9】

1 又は 2 以上のアリーレン共同繰り返し単位が 9，9-2 置換フルオレン-2，7-ジイルである請求項 7 に記載の光学装置。

## 【請求項 10】

トリアリールアミン繰り返し単位が一般式 1-6 の繰り返し単位から選択される請求項 6 ないし 9 のいずれかに記載の光学装置であって、

## 【化 1】



ここで、X、Y、A、B、C 及び D は、H 又は置換基から独立して選択される光学装置。

## 【請求項 11】

X、Y、A、B、C 及び D の 1 又は 2 以上は、選択的に置換された、分岐状又は直鎖のアルキル、アリール、ペルフルオロアルキル、チオアルキル、シアノ、アルコキシ、ヘテロアリール、アルキルアリール及びアリールアルキル基から構成される群から独立して選択される請求項 6 ないし 9 のいずれかに記載の光学装置。

## 【請求項 1 2】

有機半導体材料層は半導体ポリマーである請求項 1 ないし 1 1 のいずれかに記載の光学装置。

## 【請求項 1 3】

有機半導体材料層が半導体コポリマーである請求項 1 ないし 1 1 のいずれかに記載の光学装置。

## 【請求項 1 4】

半導体コポリマーが選択的に置換されたフルオレン、スピロフルオレン、インデノフルオレン、フェニレン、及び 9, 9-2 置換フルオレン-2, 7-ジイルから選ばれる繰り返し単位を含む請求項 1 3 に記載の半導体コポリマーを含む光学装置。

## 【請求項 1 5】

半導体コポリマーが 9, 9-2 置換フルオレン-2, 7-ジイルから選ばれる繰り返し単位を含む請求項 1 4 に記載の半導体コポリマーを含む光学装置。

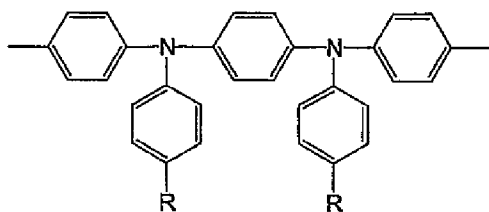
## 【請求項 1 6】

前記半導体コポリマーが請求項 1 0 に規定される一般式 1-6 のトリアリールアミン繰り返し単位から選択される繰り返し単位を含む請求項 1 2 ないし 1 4 のいずれかに記載の半導体コポリマーを含む光学装置。

## 【請求項 1 7】

前記共同繰り返し単位が一般式 (1) の繰り返し単位である請求項 1 6 に記載の光学装置であって、

## 【化 2】



(I)

ここで、各 R が、H 又は選択的に置換された、分岐状又は直鎖のアルキル、アリール、ペルフルオロアルキル、チオアルキル、シアノ、アルコキシ、ヘテロアリール、アルキルアリール及びアリールアルキル基構成される群から独立して選択される請求項 1 6 に記載の光学装置。

## 【請求項 1 8】

各 R が、選択的に置換された、分岐状又は直鎖の  $C_{1-10}$  である請求項 1 7 に記載の光学装置。

## 【請求項 1 9】

各 R が、選択的に置換された、分岐状又は直鎖のブチルである請求項 1 7 に記載の光学装置。

## 【請求項 2 0】

トリアリールアミン繰り返し単位のもル比が 50 % 以下である請求項 1 6 ないし 1 9 のいずれかに記載の光学装置。

## 【請求項 2 1】

トリアリールアミン繰り返し単位のもル比が 30 % 以下である請求項 1 6 ないし 1 9 のいずれかに記載の光学装置。

## 【請求項 2 2】

トリアリールアミン繰り返し単位のもル比が 1-10 % である請求項 1 6 ないし 1 9 のいずれかに記載の光学装置。

## 【請求項 2 3】

正孔注入材料層がアノードと正孔輸送及び電子遮断層の間に配置される請求項 1 ないし 2 2 のいずれかに記載の光学装置。

【請求項 2 4】

正孔注入材料がポリ（エチレンジオキシチオフェン）層である請求項 2 3 に記載の光学装置。

【請求項 2 5】

カソードがバリウム元素を含む請求項 2 3 に記載の光学装置。

【請求項 2 6】

アノードを含む基板を供給し、  
正孔輸送及び電子遮断材料層をアノードに積層し、  
有機半導体材料層を正孔輸送及び電子遮断材料層上に積層し、かつ、  
有機半導体材料層上に、バリウム、ストロンチウム又はカルシウムを含むカソード層を積層する  
ことを含む光学装置の形成方法。

【請求項 2 7】

正孔注入材料層がアノードと正孔輸送及び電子遮断材料層の間に積層される請求項 2 6 に記載の方法。

【請求項 2 8】

正孔輸送及び電子遮断材料層並びに有機半導体材料層が共に溶液から蒸着される請求項 2 6 又は 2 7 に記載の方法。

【請求項 2 9】

正孔輸送及び電子遮断材料層並びに有機半導体材料層が共にポリマーである請求項 2 8 に記載の方法。

【請求項 3 0】

正孔輸送及び電子遮断材料層が有機半導体材料層の積層前に加熱処理される請求項 2 8 又は 2 9 に記載の方法。

【請求項 3 1】

加熱処理が正孔輸送及び電子遮断材料のガラス転移温度以下で行われる請求項 3 0 に記載の方法。

【請求項 3 2】

有機半導体材料が実質的に架橋性ビニル又はエチニル基を有しない請求項 2 8 ないし 3 1 のいずれかに記載の方法。

## 【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. /GB2004/001209
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 H01L51/20		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 H01L		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, PAJ, INSPEC		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2001/026878 A1 (INBASEKARAN MICHAEL ET AL) 4 October 2001 (2001-10-04)  page 8, paragraph 62-65 page 2 - page 3	1,2, 5-16, 18-24
X	EP 1 220 341 A (TOKYO SHIBAURA ELECTRIC CO) 3 July 2002 (2002-07-03) page 12, paragraph 43-72 - page 15	1-4,17
X	WO 02/31896 A (DU PONT) 18 Apr11 2002 (2002-04-18) page 26, lines 4-24	1,2,4, 10,15-23
-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search  28 July 2004		Date of mailing of the international search report  20/09/2004
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 540-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-9016		Authorized officer  Faou, M



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

T/GB2004/001209

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 02, 30 January 1998 (1998-01-30) & JP 9 283281 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD), 31 October 1997 (1997-10-31) abstract; figures 1,7,10,11 -----	1,2
X	WO 99/48160 A (BRIGHT CHRISTOPHER JOHN ; DEVINE PETER (GB); BURROUGHS JEREMY HENLEY) 23 September 1999 (1999-09-23) page 25, paragraph 4; figures 21,15,18,28 page 21, line 31 -----	1,2,5-8, 10-12

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

/GB2004/001209

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
US 2001026878	A1	04-10-2001	US	6309763 B1		30-10-2001
			US	6169163 B1		02-01-2001
			CA	2294485 A1		28-10-1999
			CN	1263542 T		16-08-2000
			DE	69908522 D1		10-07-2003
			DE	69908522 T2		15-04-2004
			EP	0988337 A1		29-03-2000
			JP	2002506481 T		26-02-2002
			WO	9954385 A1		28-10-1999
			US	6255449 B1		03-07-2001
			US	6512083 B1		28-01-2003
			US	6362310 B1		26-03-2002
			US	6514632 B1		04-02-2003
EP 1220341	A	03-07-2002	EP	1220341 A2		03-07-2002
			JP	2002280183 A		27-09-2002
			US	2002106531 A1		08-08-2002
WO 0231896	A	18-04-2002	AU	1532202 A		22-04-2002
			CA	2423886 A1		18-04-2002
			EP	1364419 A2		26-11-2003
			WO	0231896 A2		18-04-2002
JP 9283281	A	31-10-1997	NONE			
WO 9948160	A	23-09-1999	AU	2740299 A		11-10-1999
			CN	1293826 T		02-05-2001
			EP	1062703 A1		27-12-2000
			WO	9948160 A1		23-09-1999
			JP	2002507825 T		12-03-2002
			TW	525409 B		21-03-2003
			US	2004075381 A1		22-04-2004

---

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(74)代理人 100114465

弁理士 北野 健

(72)発明者 ティアニー, ブライアン

イギリス国 シービー3 6ディーダブリュ ケンブリッジシャイア ケンボルン ビジネス パーク, ビルディング 2020, シーディーティー リミテッド内

(72)発明者 グリッツィ, イラリア

イギリス国 シービー3 6ディーダブリュ ケンブリッジシャイア ケンボルン ビジネス パーク, ビルディング 2020, シーディーティー リミテッド内

(72)発明者 フォデン, クレア

イギリス国 シービー3 6ディーダブリュ ケンブリッジシャイア ケンボルン ビジネス パーク, ビルディング 2020, シーディーティー リミテッド内

(72)発明者 パテル, ナリン

イギリス国 シービー3 6ディーダブリュ ケンブリッジシャイア ケンボルン ビジネス パーク, ビルディング 2020, シーディーティー リミテッド内

(72)発明者 リードビーター, マーク

イギリス国 シービー3 6ディーダブリュ ケンブリッジシャイア ケンボルン ビジネス パーク, ビルディング 2020, シーディーティー リミテッド内

F ターム(参考) 3K007 AB03 AB04 AB11 DB03 FA01